



# Optimisation de l'utilisation du gadolinium comme poison consommable dans le combustible nucléaire : Vers un REP sans bore

Pieck Dario

## ► To cite this version:

Pieck Dario. Optimisation de l'utilisation du gadolinium comme poison consommable dans le combustible nucléaire : Vers un REP sans bore. Matériaux. Aix-Marseille Université, 2013. Français. NNT: . tel-00951801

**HAL Id: tel-00951801**

**<https://theses.hal.science/tel-00951801>**

Submitted on 26 Feb 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

ECOLE DOCTORALE 352

**Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA)**

**Laboratoire Lois du Comportement des Combustibles (LLCC)**

Département d'Etude des Combustibles (DEC)

Direction de l'Energie Nucléaire (DEN)

**Thèse de doctorat**

Ecole Doctorale : Physique et Sciences de la Matière

Mention : Energie, Rayonnement et Plasma

***Darío PIECK***

**Optimisation de l'utilisation du gadolinium comme poison consommable  
dans le combustible nucléaire :  
Vers un REP sans bore**

Soutenue le 22 octobre 2013 à Saint-Paul-lez-Durance, France

Composition du jury :

<b>Alexandre MAITRE</b>	Professeur – Université de Limoges	Examineur (Président)
<b>Jean Marc HEINTZ</b>	Professeur – Université de Bordeaux 1	Rapporteur
<b>Patrick BLAISE</b>	Expert Senior – CEA	Rapporteur
<b>Patrick BLANPAIN</b>	Expert International – Areva NP	Examineur
<b>Carlos José GHO</b>	AG Direction Energie Nucléaire – CNEA	Examineur
<b>Pierre MATHERON</b>	Ingénieur Chercheur – CEA	Examineur invité
<b>Lionel DESGRANGES</b>	Expert Senior – CEA	Directeur de thèse



# Résumé en Français

## « Optimisation de l'utilisation du gadolinium comme poison consommable dans le combustible nucléaire : Vers un REP sans bore »

L'excès de réactivité neutronique dans les centrales nucléaires est compensé par des systèmes actifs de contrôle du réacteur : acide borique et barres de contrôle. L'apport d'antiréactivité peut se faire passivement avec des poisons consommables, c'est-à-dire des absorbants de neutrons, en particulier avec du gadolinium (Gd).

Dans le cadre d'une augmentation de l'enrichissement en  $U^{235}$  et de réduction de l'utilisation d'acide borique, cette thèse a pour objectif d'optimiser la distribution du gadolinium dans des céramiques d' $UO_2$  afin d'obtenir un apport optimisé d'antiréactivité dans un Réacteur à Eau sous Pression.

Dans ce sens, le travail est orienté à trouver des nouveaux matériaux riches en gadolinium. Le diagramme de phase U-O-Gd a donc été exploré dans le domaine des fortes teneurs en Gd. Deux phases cubiques ont été trouvées et caractérisées : les phases C1 et C2. En vue d'une application industrielle, la phase C1 a été retenue comme candidate pour l'ajout du Gd dans les pastilles d' $UO_2$ .

La distribution optimale de cette phase C1 dans les assemblages de combustible nucléaire a été étudiée avec le code de calcul neutronique APOLLO2.8. Des études paramétriques ont été réalisées. Ces études neutroniques ont abouti à un concept performant de pastille empoisonnée.

Finalement, des pastilles prototype ont été fabriquées en laboratoire suivant ce concept.

L'ensemble des résultats obtenus montre qu'un concept de pastille avec un dépôt superficiel neutrophage de phase C1 est une manière d'apporter de l'antiréactivité de manière optimisée dans le cadre de cycles longs. Ceci pourrait potentiellement être appliquée à l'échelle industrielle. Un brevet a été déposé en ce sens.

**Mots clés :** *Gadolinium, Gd, C1, C2,  $Gd_6UO_{12}$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $UO_2$ ,  $U_3O_8$ , diagramme de phase U-Gd-O, antiréactivité, acide borique, bore, poison consommable, réacteur nucléaire, excès de réactivité, brevet, EPR™, REP, réacteur à eau sous pression, MEB, EDS, DRX, barbotine, enrobage, couples d'interdiffusion, diffusion, frittage, centrale nucléaire.*





# English Abstract

## « Optimizing the use of gadolinium as burnable poison in nuclear fuel: towards a boron free PWR »

Reactivity excess in Nuclear Power Plants is controlled by reactor's active systems: boric acid dilution and control rods. Alternatively, negative reactivity insertion can be made in a passive way using burnable poisons, i.e. neutron absorbers, this is the case of gadolinium (Gd).

In the industrial framework of  $U^{235}$  enrichment increase and boric acid restraint, the goal of this thesis is to optimize the distribution of gadolinium in  $UO_2$  ceramics to obtain a high-performance provision of negative reactivity in Pressurized Water Reactors.

In this sense, the work is focus on new gadolinium-rich materials. Thus, U-Gd-O phase diagram was explored in the field of high Gd contents. Two cubic phases were found and characterized: the C1 and C2 phases. With the aim of an industrial application, C1 phase was selected as candidate for Gd addition into  $UO_2$  pellets.

The optimal distribution of C1 phase within a nuclear fuel assembly was studied using APOLLO 2.8 neutron transport code. Parametrical calculations were performed. These neutronic studies have ended in a successful "concept of poisoned pellet".

Finally, some prototype pellets following this concept were made in laboratory to proof it feasibility.

All the obtained results shows that the proposed concept of a neutrophage C1-phase coating on  $UO_2$  pellets is a convenient way to reduce reactivity excess within the framework of long irradiation cycles. This concept could be potentially applied in industrial scale. Consequently a patent application process was initiated.

**Keywords :** *Gadolinium, Gd, C1, C2,  $Gd_6UO_{12}$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $UO_2$ ,  $U_3O_8$ , phase diagram, U-Gd-O, negative reactivity, boric acid, boron, burnable poison, nuclear reactor, reactivity excess, patent application, PWR, EPR™, pressurized water reactor, SEM, EDS, XRD, ceramic slip, coating, diffusion couples, diffusion, sintering, nuclear power plant.*

Cette thèse a été réalisée pendant la période 2010-2013,  
dans le cadre du Projet Innovation Combustible (ICOMB).

Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles (LLCC)  
Département d'Etudes des Combustibles (DEC)  
Direction de l'Energie Nucléaire (DEN)  
Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA)

**CEA-Cadarache**

**Bâtiment 352**

**13118, Saint Paul lez Durance.**

**FRANCE**

**© CEA - 2013**

# Introduction Générale

L'énergie nucléaire a représenté, en 2012, 11% de l'électricité produite dans le monde. En particulier, 87% de l'énergie électrique consommée par la France dans la même année a été d'origine atomique : elle a été fournie par les 58 **Réacteurs à Eau Pressurisé (REP)** du parc français.

Comme dans tout type d'industrie, la production d'électricité nucléaire doit répondre aux réalités économiques de rentabilité et aussi de protection de l'environnement. La conception et la construction de réacteurs de génération III+, par exemple l'**EPR™** d'Areva NP, est un élément de **réponse** à ces demandes. L'EPR™ est un **nouveau modèle de centrale REP**, destiné à remplacer les réacteurs actuels.

Pour augmenter la rentabilité, il est prévu que l'EPR™ fonctionne avec une gestion à 4 cycles de 18 mois et un enrichissement de 4,9% en  $U^{235}$ , au lieu du 4.5% actuel. Ce faisant, la durée des campagnes d'irradiation sera augmentée (augmentation de la disponibilité) ainsi que les taux de combustion des assemblages combustibles à la fin de leur vie utile (plus de production d'énergie à partir de la même quantité d'uranium). Cette solution conduit cependant à un autre problème d'ordre technique : **l'excès de réactivité neutro-nique en début de cycle**.

Les techniques actuelles de **contrôle de la réactivité** sont basées sur des systèmes de contrôle actifs, notamment par dilution d'acide borique dans l'eau du circuit primaire.

Or, la limite de concentration du bore est déjà atteinte et de plus, la réduction des besoins d'acide borique est un **enjeu industriel majeur** vis-à-vis de la protection de l'environnement et de la radioprotection pour limiter la production et les rejets d'effluents liquides contenant du tritium radioactif.

L'utilisation de **techniques passives d'apport d'antiréactivité** est donc envisagée, notamment avec l'emploi de poisons consommables, c'est-à-dire des absorbants de neutrons. Un élément particulièrement ciblé pour cette tâche est **le gadolinium**. Le remplacement des systèmes actifs de contrôle, par des techniques passives, constitue le pilier de la transition technologique des réacteurs de génération III à ceux de génération III+ dans laquelle est inscrit le nouveau réacteur européen EPR™.

Des **solutions industrielles** utilisant des pastilles d' $UO_2$  dopées en gadolinium de manière homogène, ont déjà été déployées mais **pourraient être améliorées**, notamment en terme de leur mauvaise conductivité thermique.

*Cette thèse a pour objectif d'optimiser l'introduction et la distribution du gadolinium dans les céramiques d' $UO_2$  afin d'obtenir un contrôle passif optimisé de la réactivité d'un Réacteur à Eau sous Pression (REP). On cherche notamment à réduire, voire supprimer, l'utilisation d'acide borique en conditions normales de fonctionnement.*

Ce mémoire montre la démarche que nous avons adoptée pour l'optimisation de l'introduction et de la distribution du gadolinium dans les céramiques d' $UO_2$ . Il est struc-

turé de la manière suivante :

Dans le **Chapitre 1**, le contexte de la thèse est développé. L'introduction des concepts de base sur l'utilisation des poisons consommables dans un Réacteur nucléaire à Eau sous Pression (REP) et l'orientation de nos études sont ainsi présentés.

Au cours du **Chapitre 2**, l'étude des matériaux sera abordée. La revue de la littérature montrera que l'incorporation du gadolinium dans le solide  $\text{UO}_2$  peut générer de nouvelles phases cristallines. Pour mieux connaître ces phases, nous avons exploré le diagramme de phase U-Gd-O dans le domaine des fortes teneurs en Gd. Deux phases cubiques sont trouvées et caractérisées. En vue d'une application industrielle, un nouveau matériau est retenu comme candidat pour l'ajout du Gd dans les pastilles d' $\text{UO}_2$ .

Lors du **Chapitre 3**, une étude neutronique réalisée avec le code APOLLO 2.8 permettra de trouver les distributions optimales de cette phase riche en Gd dans les assemblages de combustible nucléaire afin d'optimiser l'apport d'antiréactivité et le contrôle passif de la réactivité au niveau du cœur. Cette étude neutronique aboutit à un concept performant de pastilles empoisonnées hétérogènes.

Dans le **Chapitre 4**, la faisabilité du concept proposé est étudiée. Des pastilles prototypes ont été fabriquées en laboratoire et caractérisées. Des calculs de la température centrale des pastilles ont également été réalisés. Ces deux études montrent que le concept de pastille hétérogène est à la fois faisable et performant.

Finalement, les **Conclusions** de ce travail sont présentées et les étapes nécessaires avant son éventuel déploiement industriel sont envisagées.

# Abréviations

%at	pourcentage atomique
%DT	% de la densité théorique
%m	pourcentage massique
%m Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%m de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> utilisé lors de la fabrication
B <sup>2</sup>	buckling géométrique
barns	10 <sup>-24</sup> cm <sup>2</sup>
BSE	Back Scattered Electron, type d'image obtenue avec le microscope électronique à balayage
C <sub>p</sub>	capacité calorifique à pression constante
CEA	Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives
d <sup>3</sup> r	différentielle de volume
DI	diffusion intergranulaire
DT	densité théorique
EdF	Electricité de France
EDS	analyse dispersive en énergie — EDS ou EDX pour Energy Dispersive X-ray Spectrometry
E <sub>N</sub>	énergie du neutron
eV	électron-Volt ( 1 eV = 1.60217657 × 10 <sup>-19</sup> joules)
E <sub>x</sub>	épaisseur de zone d'interdiffusion
F	taux de réactions volumique
Gd/M	rapport atomique Gd/(U+Gd)
Gd/U	rapport atomique Gd/U
GWj/tU	Giga Watts par jour produits par tonne d'uranium métallique initiale
I	intensité du faisceau de neutrons
JEPP	Jours Equivalent à Pleine Puissance
keff	facteur de multiplication des neutrons en milieu infini
kinf	facteur de multiplication effectif des neutrons (en milieu non infini)
M <sup>2</sup>	aire de migration du neutron
M <sub>A</sub>	Densité d'atomes dans une couche monoatomique [cm <sup>-2</sup> ]
MEB	Microscopie Electronique à Balayage (ou SEM pour Scanning Electron Microscopy)
meV	mili-électron-Volt (1.60217657 × 10 <sup>-22</sup> joules)
MeV	Mega-électron-Volt (1.60217657 × 10 <sup>-13</sup> joules)
m <sub>N</sub>	masse du neutron
MWj/tU	Mega Watts par jour produits par tonne d'U métallique initiale (1 MWj = 8.64 × 10 <sup>+10</sup> Joules)
MWth	Mega Watts thermique
N	Densité de neutrons
N	densité angulaire de neutrons
O/M	rapport atomique Oxygène sur Métal (par exemple : O/(U+Gd))
pcm	pour cent mille
PF	produit de fission

ppm	particule par million
R	taux de réaction par unité de surface
r	position x,y,z
REB	Réacteur à Eau Bouillante
REL	Réacteur à Eau Légère
REP	Réacteur à Eau sous Pression.
SE	Secondary Electrons, type d'image obtenue avec le microscope électronique à balayage
SS	surface spécifique [m <sup>2</sup> /g]
T	température [°C]
t	Temps
T <sub>1/2</sub>	semipériode de désintégration
TG	tube guide
V	Volume
$\alpha$	He <sup>4</sup>
$\beta$	décroissance par émission d'un électron ( $\beta^-$ ) ou d'un positon ( $\beta^+$ )
$\delta$	densité [g cm <sup>-3</sup> ]
$\sigma$	section efficace microscopique [barns]
$\Sigma$	section efficace macroscopique [cm <sup>-1</sup> ]
$\varepsilon$	facteur de fuite de neutrons du réacteur.
$\eta$	fraction massique [%]
$\kappa$	diffusivité thermique [mm <sup>2</sup> /s]
$\lambda$	conductivité thermique [W/ m °C]
$\rho_\varepsilon$	contribution négative à la réactivité due aux fuites de neutrons [pcm]
$\rho_{inf}$	réactivité en milieu infini [pcm]
$\rho_{eff}$	réactivité effective [pcm]
$\Pi_T$	pénalités totales
$\Pi_L$	pénalité sur la longueur de cycle
$\Pi_M$	pénalité sur la matière fissile
$\Pi_L^U$	pénalités dues à l'enrichissement
$\tau$	température du neutron
$\nu$	vitesse du neutron
$\xi$	enrichissement en U <sup>235</sup>
$\nu$	rendement de fission [neutrons/fission]
$\Phi$	flux de neutrons
$\varphi$	flux angulaire de neutrons
$\vec{\Omega}$	direction du neutron (vecteur unitaire)

# Remerciements

*Cette thèse est dédiée à la femme la plus belle du monde, Alice.*

**Dieu merci, c'est fini !**

Ce manuscrit est la conclusion de mes trois ans de travail de thèse au Commissariat à l'Energie Atomique, CEA. Je tiens, en ces quelques lignes, à exprimer ma reconnaissance envers tous ceux qui y ont plus ou moins contribué.

Tout d'abord, je remercie chaleureusement mon directeur de thèse, le **Dr. Lionel Desgranges** du Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles, LLCC. Avec **Yves Pontillon**, il a crû en moi sans me connaître (lui étant en France et moi en Argentine). Je suis reconnaissant de ses qualités humaines, notamment sa grande patience, sa maîtrise de la diplomatie et des stratégies communicatives. Je lui suis aussi reconnaissant pour la grande liberté qu'il a su me donner pour mener à bon terme ce projet pluridisciplinaire et pour l'expérience qu'il a su me transmettre.

Je remercie également **Pierre Matheron**, mon encadrant du Laboratoire Combustible Uranium, LCU, pour m'avoir facilité un certain nombre de choses et pour ses conseils, ses remarques, sa rapidité pour les corrections de documents et son optimisme.

Pour leur soutien inconditionnel dans l'utilisation du code APOLLO 2.8, je veux remercier mes collaborateurs du Laboratoire d'Etudes et de Développement de Cœurs, LEDC, **Julien Politello** et **Bernard Gastaldi**.

J'ai eu la chance de côtoyer mes collègues thésards et stagiaires. Je voudrais citer en particulier : **Emerson Vathonne, Gaëlle Raveu, Julia Wiktor, Tam Ngoc, Axel Richard, Richad Skorek, Gianina Dottavio, Bertrand Baurens, Ernesto Geiger, Tobias Zweifel et aussi Francisco García Ferré**. Que tous soient remerciés pour les bons moments passés, pour nos échanges, les corrections de français, leur soutien moral et notre amitié. Je veux aussi remercier **Rémy Delorme** pour nos discussions constructives et pour notre collaboration fructueuse au sujet des pastilles dopées gadolinium.

Je remercie les techniciens du labo qui m'ont généralement aidé lors de mes manip. Je suis particulièrement reconnaissant à **Catherine Tanguy** et **José Sanchez**.

Je suis reconnaissant au **LLCC** en général, avec une mention spéciale à ceux qui m'ont fournis des données utiles et à tous ceux qui ont amené croissants, chocolats et chocolaines au labo pendants ces 3 ans.

Je remercie sincèrement ma chef de laboratoire **Virginie Basini** et mon chef de projet **Philippe Guedeney** pour ce qu'ils ont dû faire pour m'aider dans mes démarches.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury. Ma reconnaissance va d'abord à mes rapporteurs : **Jean-Marc Heintz et Patrick Blaise**, pour le temps dédié et les énergies consacrées à la lecture de ce texte « quasi français », ainsi que pour leurs remarques et expertise. Ensuite, je veux dire merci au reste des membres de mon jury pour l'enthousiasme montré lors de la soutenance : **Alexandre Maitre, Patrick Blanpain et Carlos Gho**. Je remercie spécialement ce dernier d'avoir traversé l'Atlantique pour y participer.

Je suis reconnaissant à la **France** qui, par le biais du **CEA**, a financé ma thèse, ainsi qu'à



mes partenaires industriels, **Areva et EdF**. Ils ont été, par leurs suggestions et questions, source de richesse dans mes réflexions.

J'adresse toute ma gratitude à **tous mes ami(e)s** et à toutes les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail. Je ne saurais terminer sans remercier toutes ces personnes dans l'ombre dont la contribution à mon travail est non négligeable, je pense particulièrement à mon frère **Carlos Ariel**, avec son logiciel d'analyse d'image.

Merci au **lecteur** qui par essence justifie la rédaction de ce document.

Enfin, assez de français pour aujourd'hui. Agradezco a mi familia, **Mamá, Papá, Gringo, Tía y Abuela** por su ejemplo de vida y apoyo constante. A mi amada **Alice** que supo sostenerme, inspirarme y soportarme y entre tanto preparar nuestro casamiento. Como así también a mi **familia política**.

Finalmente quiero también darle las gracias a Dios. A mi Dios siempre fiel y amoroso, que es mi consuelo en las horas de angustia, mi fortaleza en los momentos de debilidad y a mí protectora la Virgen, auxilio rápido y eficaz sean mis últimas palabras de agradecimiento.



Darío PIECK

# Sommaire Général

<b>RESUME EN FRANÇAIS .....</b>	<b>3</b>
<b>ENGLISH ABSTRACT .....</b>	<b>5</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>7</b>
<b>ABREVIATIONS .....</b>	<b>9</b>
<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>11</b>
<b>SOMMAIRE GENERAL .....</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE 1 - INTRODUCTION .....</b>	<b>15</b>
.1. LE REACTEUR NUCLEAIRE : NOTIONS DE BASE.....	15
.2. FONCTIONNEMENT D'UN REACTEUR A EAU PRESSURISEE.....	20
.3. CONTROLE DE LA REACTIVITE .....	24
.4. LE GADOLINIUM.....	38
.5. BESOIN INDUSTRIEL D'ABSORBANTS PERFORMANTS .....	45
.6. RESUME DU CHAPITRE 1 .....	47
.7. REFERENCES DU CHAPITRE 1 .....	48
<b>CHAPITRE 2 – LES MATERIAUX.....</b>	<b>52</b>
.1. CAHIER DES CHARGES POUR L'INCORPORATION DU Gd DANS LE COMBUSTIBLE.....	52
.2. REVUE : LE DIAGRAMME DE PHASES U-Gd-O.....	53
.3. ETUDE DE COMPATIBILITE DE LA PHASE $\Delta$ -Gd <sub>6</sub> UO <sub>12</sub> DANS L'UO <sub>2</sub> .....	64
.4. RECHERCHE D'AUTRES PHASES DANS LE DIAGRAMME U-Gd-O .....	76
.5. CONCLUSIONS.....	123
.6. RESUME DU CHAPITRE 2.....	123
.7. REFERENCES DU CHAPITRE 2 .....	124
<b>CHAPITRE 3 – LA NEUTRONIQUE .....</b>	<b>129</b>
.1. PHYSIQUE DES REACTEURS .....	129
.2. LE CODE APOLLO 2.8.....	135
.3. CALCUL DU REACTEUR EPR™ .....	141
.4. CALCULS EN EMPLOYANT LES PHASES RICHES EN Gd .....	152
.5. RESUME DU CHAPITRE 3.....	173
.6. REFERENCES DU CHAPITRE 3 .....	174
<b>CHAPITRE 4 – MISE EN ŒUVRE.....</b>	<b>176</b>
.1. ETUDES DE FABRICABILITE .....	176
.2. EVALUATION DU FONCTIONNEMENT EN REACTEUR.....	198
.3. CONCLUSIONS.....	214
.4. RESUME DU CHAPITRE 4.....	215
.5. REFERENCES DU CHAPITRE 4 .....	216
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>218</b>
.1. CONCLUSIONS.....	218
.2. PERSPECTIVES.....	219
<b>REFERENCES GENERALES.....</b>	<b>221</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>227</b>
<b>A1 : LE CODE CICLO .....</b>	<b>229</b>
.1. LIGNE DE CALCUL .....	229
.2. DESCRIPTIONS DES FONCTIONS ET ROUTINES .....	230
<b>A2 : LE CODE TERMICA.....</b>	<b>235</b>
.1. CALCULS DES TEMPERATURES : LE CODE TERMICA .....	235
<b>A3 : DIFFUSIVITE THERMIQUE .....</b>	<b>247</b>
.1. MESURE DE LA DIFFUSIVITE THERMIQUE .....	247
<b>A4 : VALORISATIONS.....</b>	<b>249</b>

# Sommaire du Chapitre 1

<b>CHAPITRE 1 - INTRODUCTION .....</b>	<b>15</b>
.1. LE REACTEUR NUCLEAIRE : NOTIONS DE BASE .....	15
.1.1. <i>La Fission Nucléaire</i> .....	16
.1.2. <i>La Réaction en Chaîne</i> .....	17
.1.2.1. Thermalisation des Neutrons .....	18
.1.3. <i>Le Facteur de Multiplication, k</i> .....	19
.1.4. <i>La Réactivité, <math>\rho</math></i> .....	20
.2. FONCTIONNEMENT D'UN REACTEUR A EAU PRESSURISEE .....	20
.2.1. <i>Principaux Circuits d'un REP</i> .....	21
.2.2. <i>Description du Réacteur</i> .....	22
.2.2.1. Assemblages Combustibles .....	23
.3. CONTROLE DE LA REACTIVITE .....	23
.3.1. <i>Bilan Neutronique</i> .....	24
.3.2. <i>Contrôle Actif de la Réactivité</i> .....	25
.3.2.1. Grappes de Commande.....	26
.3.2.2. Dilution d'Acide Borique.....	27
.3.2.2.1. Effet du Bore sur le Facteur de Multiplication du Réacteur .....	28
.3.2.2.2. Les Principales Limitations du Bore .....	29
.3.3. <i>Contrôle Passif de la Réactivité</i> .....	31
.3.3.1. Stratégies de Recharge de Combustible .....	31
.3.3.1.1. Gestion par Cycles.....	31
.3.3.1.2. Approximation du Facteur de Multiplication d'un Réacteur .....	33
.3.3.1.3. Effets de la Gestion par Cycles sur le Réacteur .....	33
.3.3.2. Les Poisons Consommables .....	35
.3.3.2.1. Principe de Fonctionnement.....	35
.3.3.2.2. Pénalités Neutroniques .....	36
.3.3.2.3. Principales Voies d'Inclusion des Poisons Consommables .....	37
.4. LE GADOLINIUM .....	38
.4.1. <i>Le Gd et ses Propriétés Neutroniques</i> .....	38
.4.2. <i>Voies d'Inclusion du Gd dans les Céramiques Nucléaires</i> .....	40
.4.2.1. Inclusions Homogènes.....	40
.4.2.1.1. Effet d'Autoprotection .....	41
.4.2.1.2. Fabrication des Pastilles Dopées Gadolinium.....	41
.4.2.1.3. Conception du Crayon Gd .....	42
.4.2.1.4. Pénalités Dues à la Conductivité Thermique .....	42
.4.2.2. Inclusions Hétérogènes .....	43
.4.2.2.1. Le Concept Macromasse .....	43
.4.2.2.2. Distributions Radiales.....	45
.5. BESOIN INDUSTRIEL D'ABSORBANTS PERFORMANTS.....	45
.5.1. <i>Cadre : Réduction du Bore et Besoin Accru d'Antiréactivité</i> .....	45
.5.2. <i>Orientation des Etudes</i> .....	46
.6. RESUME DU CHAPITRE 1.....	47
.7. REFERENCES DU CHAPITRE 1 .....	48

# Chapitre 1 - Introduction

*Dans ce chapitre, on présente les notions de base sur l'utilisation des poisons consommables dans un Réacteur nucléaire à Eau sous Pression (REP). Après avoir présenté le réacteur, en particulier l'EPR™<sup>1</sup>, et avoir introduit le concept de facteur de multiplication et d'antiréactivité neutronique, les différentes méthodes de contrôle de la réactivité seront présentées en se focalisant particulièrement sur la mise en œuvre du gadolinium dans la céramique nucléaire.*

*Ce panorama montrera qu'il existe un besoin industriel pour trouver une utilisation plus performante des poisons consommables à base de gadolinium, ce à quoi cette thèse s'attachera à répondre.*

## .1. Le Réacteur Nucléaire : Notions de Base

Un réacteur nucléaire est un dispositif technologique dans lequel se produisent des réactions de **fission nucléaire**. Ces réactions nucléaires sont initiées, modérées et contrôlées afin de produire des neutrons. Leur effet sur la matière permet la production de chaleur, d'isotopes d'intérêt ou d'ondes électromagnétiques. Les caractéristiques des neutrons et du réacteur déterminent leur utilisation.

Parmi les principales applications, on peut citer la production de vapeur à haute pression utilisée pour la génération d'électricité, la propulsion navale, la production de radio-isotopes médicaux et l'utilisation des neutrons pour le dopage de semi-conducteurs employés pour l'industrie électronique.

Depuis que le premier réacteur nucléaire de puissance, le AM-1, a été construit à Obninsk (Russie) en 1954, différentes technologies et filières de réacteurs pour la production d'énergie ont été développées. Cependant, dans le cadre de cette thèse seule la filière des **Réacteurs à Eau Pressurisée (REP)<sup>2</sup>** sera considérée (section §.2.) car elle englobe la totalité des réacteurs électrogènes du parc Français. Ce type de réacteur a été originalement conçu pour la propulsion des sous-marins ; le premier prototype, le MARK 1, a été

---

<sup>1</sup> Réacteur Pressurisé Européen, EPR™ (initialement European Pressurized Reactor, puis Evolutionary Power Reactor) – Construits par AREVA NP.

<sup>2</sup> PWR, en anglais.

construit en 1953 à Idaho. Cela fut la base pour la construction du premier Réacteur à Eau Pressurisée pour la production d'électricité : le réacteur de Shippingport en 1957 [Bebin, 1979]. Tous les exemples concernant le réacteur nucléaire illustrant cette thèse se référeront au cas particulier du réacteur EPR™, qui sera décrit dans la section §.2, page 20.

### .1.1. La Fission Nucléaire

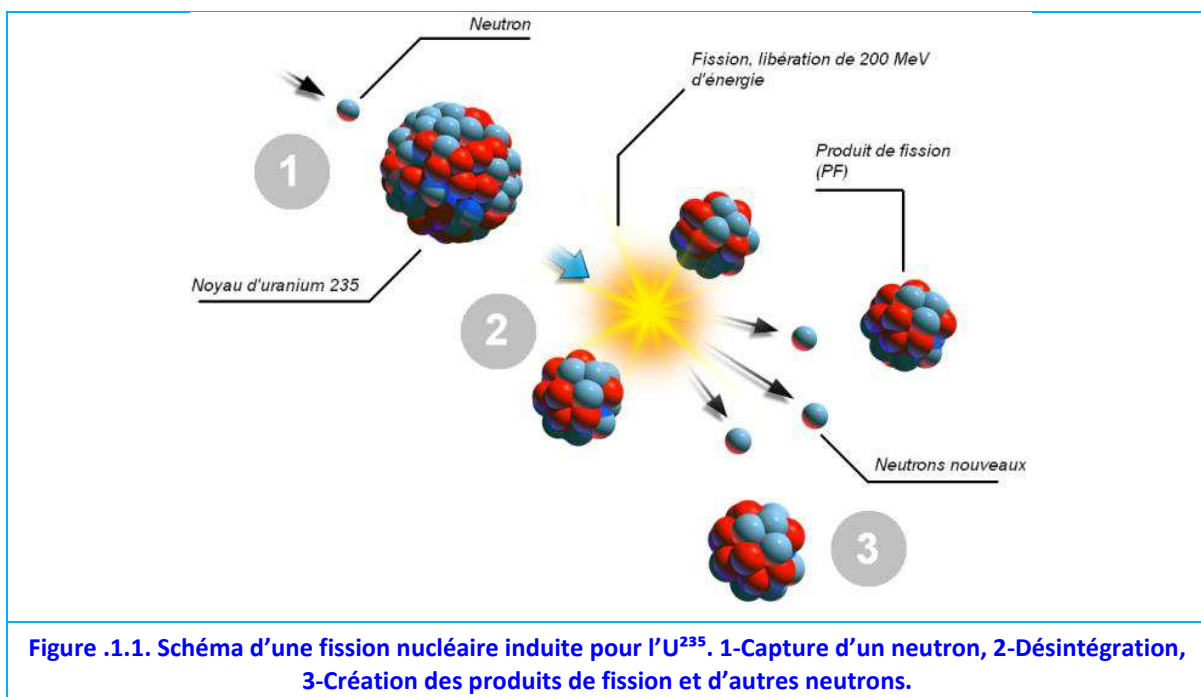
**Une fission nucléaire** est un type de réaction par laquelle le noyau d'un atome est divisé pour former des atomes plus légers. Dès le commencement de la physique nucléaire, au début du XX<sup>ème</sup> siècle, deux types de fissions ont été observées :

- les fissions spontanées, et
- les fissions induites.

Les **fissions spontanées**, découvertes par Antoine Becquerel en 1896, sont observables dans la nature ; ainsi certains isotopes lourds deviennent plus stables en fissionnant spontanément, c'est le cas de l'uranium 238. Lors d'une fission spontanée deux ou trois produits de fission sont créés et de l'énergie est libérée sous forme d'énergie cinétique emportée par les fragments de fission et aussi sous forme d'ondes électromagnétiques.

En revanche, une **fission induite** est provoquée par l'action d'une particule incidente.

Ce type de fission, schématisée sur la Figure .1.1, a été découvert en 1938 par Otto Hahn, Lise Meitner et Fritz Straßmann. Pour ce qui nous concerne, une fission peut être causée par un neutron incident sur un noyau atomique dit « fissile » (1). Pendant la fission (2), le noyau fissile capture le neutron, devient instable et se scinde en plusieurs fragments plus légers. Pour le noyau d'uranium 235, cet événement libère en moyenne 202.5 MeV d'énergie<sup>3</sup>.



Les fragments sont des nouveaux atomes, dits « produits de fission » (PF) et très souvent

<sup>3</sup> 1 eV =  $1,60219 \times 10^{-19}$  joules.

ils sont produits avec des neutrons libres (3). L'énergie libérée se répartit approximativement sous la forme suivante [Herer, 1999] :

- Energie cinétique des fragments de fission : 83.5 % ;
- Energie des particules émises instantanément (neutrons et gamma prompts) : 5.8 % ;
- Energie des décroissances radioactives  $\beta$  des produits de fission, des rayons  $\gamma$  retardés de désexcitation, et d'antineutrinos : 10.7 %.

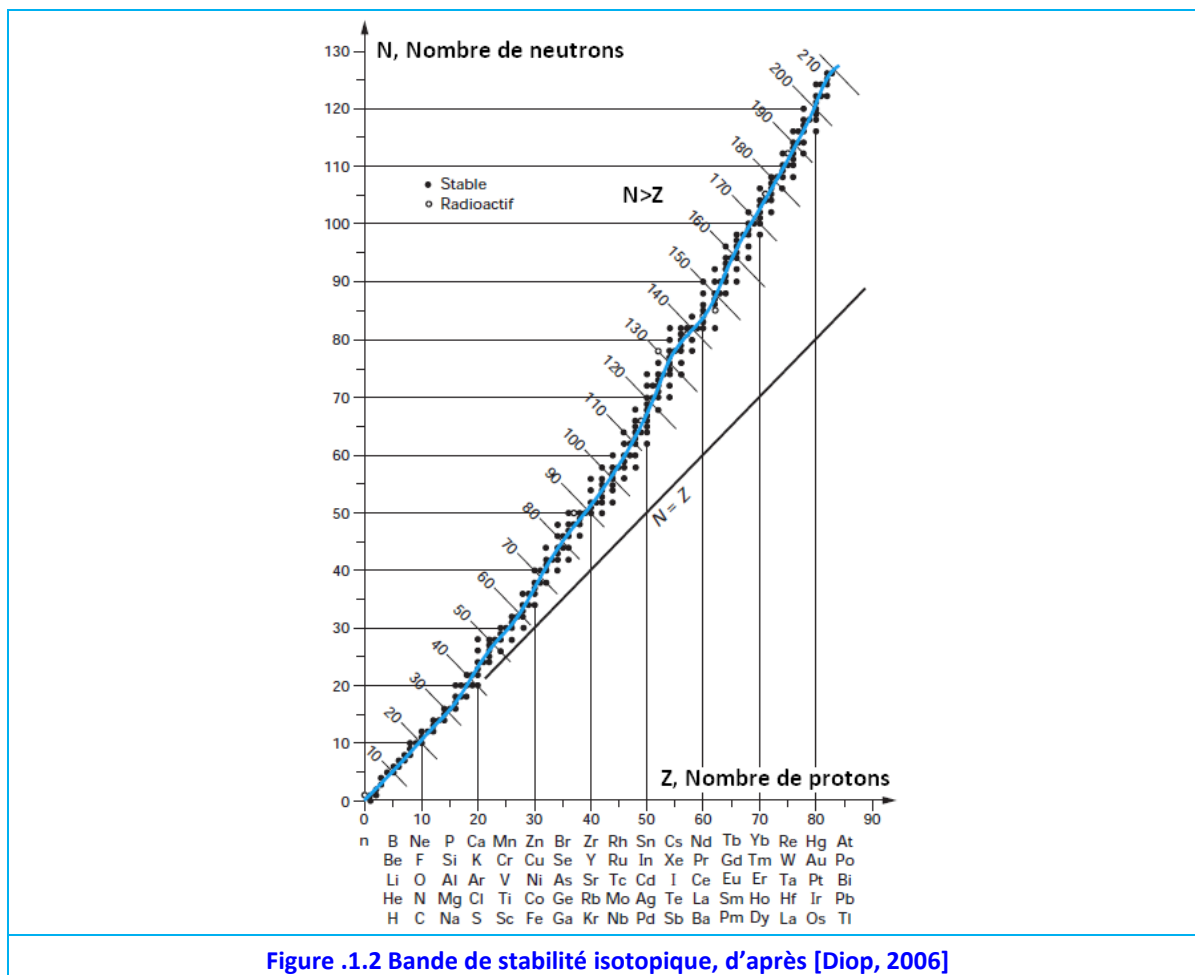


Figure 1.2 Bande de stabilité isotopique, d'après [Diop, 2006]

La plupart de cette énergie est récupérée sous forme de chaleur, car les fragments de fission cèdent leur énergie lorsqu'ils entrent en collision avec les atomes du milieu qui les entoure. L'ordre de grandeur de l'énergie des neutrons créés est en moyenne proche de 2 MeV, mais le spectre d'émission est assez large, de quelques meV à 10 MeV. L'énergie emportée par les antineutrinos ne peut pas être récupérée, elle représente 4.3% du total<sup>4</sup>.

## 1.1.2. La Réaction en Chaîne

La fission induite, par la capture d'un neutron par l' $U^{235}$ , peut être décrite par :



Où X et Y représentent deux produits de fission (il peut y en avoir plus),  $\nu$  est le nombre

<sup>4</sup> C'est-à-dire que 184 MWth du réacteur commercial EPR™ (4 270 MWth) sont perdus sous forme d'antineutrinos

de neutrons libérés, cette dernière quantité étant généralement comprise entre 2 et 3.

La production de neutrons lors d'une fission d'un noyau lourd vient du fait que la proportion de neutrons ( $N$ ) par rapport aux protons ( $Z$ ) est moins importante pour les noyaux plus légers, comme on peut constater en observant la bande de stabilité isotopique sur la [Figure .1.2](#). Ainsi, pour que les produits de fission soient stables, il est nécessaire que quelques neutrons restent « seuls ».

Ces neutrons additionnels sont alors capables d'induire d'autres fissions en interagissant avec d'autres éléments fissiles du milieu et de libérer plus de chaleur : c'est le principe de la **réaction en chaîne**, [Figure .1.3](#).

Le milieu fissile est en général appelé le « **combustible** » du réacteur par analogie avec d'autres sources de puissance thermique. Le combustible se consomme au fur et à mesure que les réactions de fission ont lieu. En général le **taux de combustion** est exprimé en termes de  $[GWj/tU]^5$ . Il indique la quantité d'énergie produite par le combustible en Giga Watts par jour et par tonne d'Uranium métallique initialement présent dans le combustible.

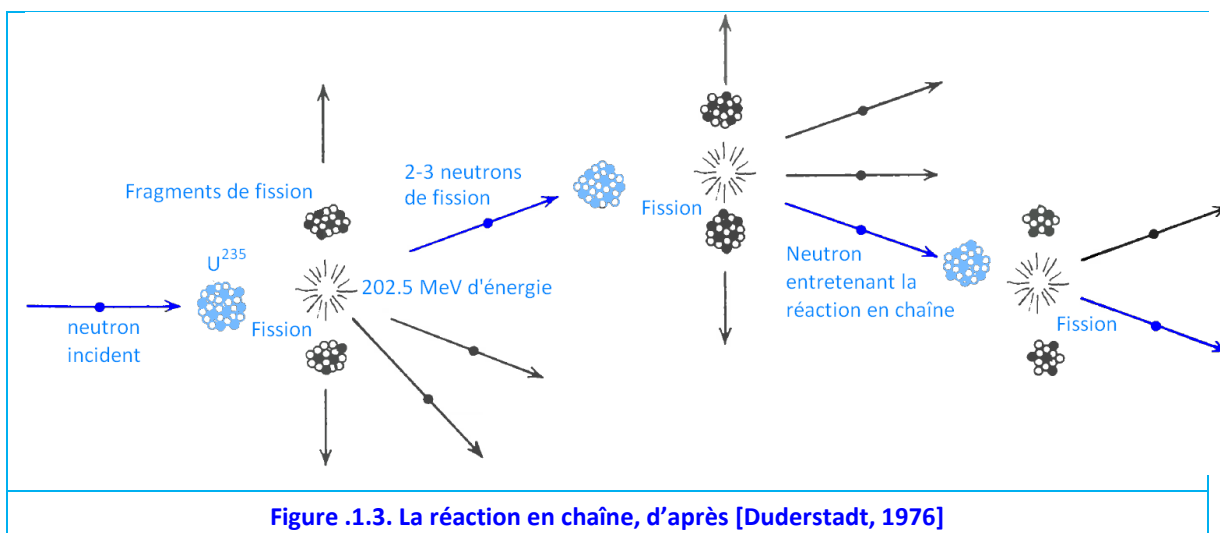


Figure .1.3. La réaction en chaîne, d'après [Duderstadt, 1976]

### .1.2.1. Thermalisation des Neutrons

La probabilité qu'un neutron interagisse avec un noyau fissile et provoque une fission dépend fortement de sa vitesse (c'est-à-dire de son énergie cinétique). Cette probabilité est décrite par la section efficace de fission (traitée avec plus de détail au [Chapitre 3](#)). La section efficace de fission de l' $U^{235}$ ,  $\sigma_f(E)$  est présentée dans la [Figure .1.4](#) en fonction de l'énergie cinétique du neutron incident. Pour toute énergie, il existe une probabilité non nulle d'aboutir à une fission. Il est particulièrement important de noter l'augmentation de plusieurs ordres de grandeur de la probabilité de fission pour les basses énergies.

En pratique, un neutron issu d'une fission avec une forte énergie cinétique, peut atteindre l'équilibre thermique avec la matière après quelques dizaines de chocs élastiques avec les noyaux légers du milieu ; c'est la raison pour laquelle on appelle les neutrons

<sup>5</sup>  $1\text{ GWj} = 8.64 \times 10^{13}\text{ joules}$

ralentis des « **neutrons thermiques**<sup>6</sup> ».

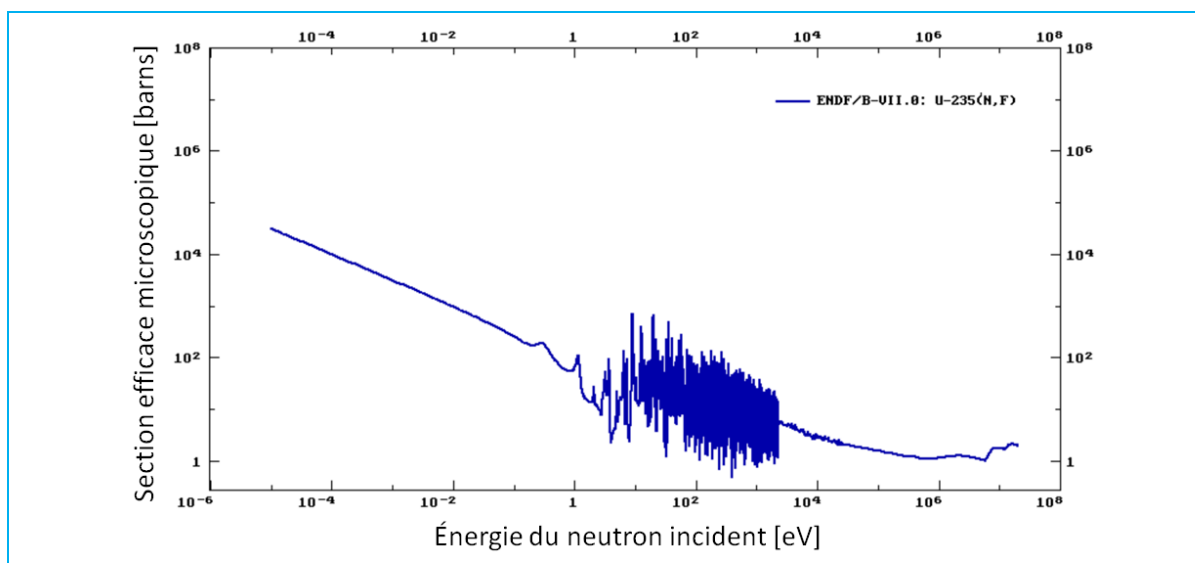


Figure 1.4.  $\sigma_f(E)$  de l'uranium 235 d'après ENDF/B.VII [Chadwick, 2011].

**Les neutrons thermiques sont de grande importance pour le fonctionnement des REP** car la probabilité de réaliser une fission de l' $U^{235}$  est plus importante pour les neutrons thermiques que pour les neutrons rapides. En conséquence, pour les réacteurs REP le ralentissement des neutrons, aussi nommé « **thermalisation** » ou encore « **modération** », est une condition sine qua non pour que la réaction en chaîne soit entretenable. Cette condition a amené les concepteurs des premiers réacteurs à employer des matériaux légers comme « **modérateurs** » pour améliorer l'économie neutronique. En effet, afin que le neutron arrive à l'équilibre thermique avec le milieu il doit faire plusieurs chocs élastiques, ceux-ci sont d'autant plus efficaces que les noyaux qui participent à la collision ont une masse proche de celle des neutrons. D'où l'on peut réaliser l'importance d'utiliser des matériaux modérateurs avec grande densité d'atomes légers comme d'hydrogène, l'eau, ou bien du deutérium, sous forme d'eau lourde ( $D_2O$ ), par exemple.

### .1.3. Le Facteur de Multiplication, $k$

Pour que la puissance thermique produite dans un réacteur soit constante, le taux de fissions doit être constant lui aussi. Toutefois, chaque fission génère en moyenne une quantité  $\nu$  de neutrons d'environ 2.5. Si tous les neutrons créés produisaient des fissions, alors la puissance du réacteur ne cesserait d'augmenter.

Ce raisonnement nous amène à estimer que, pour que le taux de fission soit constant dans le temps, seul 40% des neutrons produits doivent contribuer à entretenir la réaction en chaîne ( $1/2.5$ ).

Le **facteur de multiplication**,  $k$ , est défini comme étant le nombre moyen de neutrons émis lors d'une fissions qui vont par la suite induire une autre fission dans le système. Ainsi, la réaction en chaîne se perpétue à un rythme constant si  $k = 1$ .  $k$  est une grandeur adimensionnelle.

<sup>6</sup> Leur énergie étant de l'ordre de 1/40 d'eV.



Dans le cas où  $k = 1$  on dit que le système est critique, si  $k < 1$  il est sous-critique (c'est à dire que le nombre de fissions diminue) et si  $k > 1$  il est supercritique (le nombre de fissions augmente) [Duderstadt, 1976].

Notons ici, qu'il y a deux types de facteur de multiplication : le  $K_{inf}$  et le  $K_{eff}$ .

Le  $K_{inf}$  est le facteur de **multiplication infini**, il représente l'évolution des neutrons dans un système idéal où il n'y a pas de neutrons qui s'échappent du réacteur<sup>7</sup>.

Cependant, dans la réalité, un réacteur présente des fuites de neutrons (normalement, tout neutron qui s'éloigne de plus de 12 cm du cœur peut être considéré comme perdu pour la réaction en chaîne), aussi pour les systèmes finis la notion de  $K_{eff}$  doit être introduite.

Le « k effectif » dit  $K_{eff}$ , est le **facteur de multiplication effectif** dans un milieu non infini, en considérant les fuites de neutrons du système. Dans un réacteur on a  $K_{eff} < K_{inf}$ .

### .1.4. La Réactivité, $\rho$

Dans l'exploitation des réacteurs, le concept de réactivité présente des unités plus adaptées que le facteur de multiplication. Réactivité et facteur de multiplication sont liés par l'équation,

$$\rho [pcm] = \frac{k - 1}{k} \times 10^5 \quad \text{Équation .1.2}$$

Où  $\rho$  est la réactivité exprimée en « pcm » (pour cent mille). Cette grandeur mesure l'écart du facteur de multiplication par rapport à l'état critique.

La réactivité peut être interprétée comme la dérivée de la puissance du réacteur<sup>8</sup>, de la manière suivante :

- Si la réactivité est égale à zéro, la puissance ne change pas dans le temps,
- Si la réactivité est négative, la puissance se réduit,
- Si la réactivité est positive, la puissance augmente.

Enfin, si la réactivité est négative on peut parler **d'antiréactivité**.

## .2. Fonctionnement d'un Réacteur à Eau Pressurisée

Après avoir introduit certains concepts neutroniques qui permettant d'expliquer l'origine de l'énergie thermique d'un réacteur nucléaire, nous examinons maintenant comment ils sont mis en œuvre dans un Réacteurs à Eau Pressurisée, REP. Le terme « réacteur » fait référence uniquement au « cœur » d'une centrale nucléaire, là où la réaction en chaîne est entretenue.

Dans le cadre de cette filière on s'intéresse au réacteur EPR™. L'EPR™ est un type particu-

<sup>7</sup> Parce que le réacteur est considéré comme infini.

<sup>8</sup> Il faut toutefois garder à l'esprit quelques notions ; il est physiquement évident, par exemple, que si le réacteur à une réactivité positive mais que dans le milieu il n'y a pas de neutrons, alors le réacteur continuera à puissance zéro : c'est la raison pour laquelle on utilise des sources de neutrons pour la première montée en puissance d'une centrale. De même, si la puissance est nulle et la réactivité négative, alors le réacteur continuera avec une puissance nulle. Un autre aspect à ne pas oublier est que, dans un réacteur souscritique, il peut encore y avoir une production de puissance thermique du fait des réactions de décroissance  $\beta$  de certains produits de fission instables : c'est la « puissance résiduelle ».

lier de REP. Ce réacteur, conçu par AREVA NP [Areva Group, 2009], s'inscrit dans la Génération 3+ de centrales nucléaires, c'est-à-dire, des réacteurs qui prennent en compte le retour d'expérience des réacteurs plus anciens et intègrent des combustibles optimisés, un rendement thermique amélioré, des systèmes passifs de sûreté et une construction standardisée. L'EPR™ est une réponse à l'évolution des exigences de sûreté dans le domaine du nucléaire et aux besoins d'une performance économique améliorée [Py, 2007].

### .2.1. Principaux Circuits d'un REP

Le réacteur d'un REP se caractérise par l'utilisation d'eau légère à l'état liquide comme modérateur (pour le ralentissement des neutrons) et comme caloporteur pour l'évacuation de la chaleur produite par le combustible qui est, pour sa part, de l'oxyde d'uranium enrichi isotopiquement en  $U^{235}$ . A la différence d'autres types de réacteurs, par exemple d'un REB<sup>9</sup>, un REP a un cycle thermique indirect. Ainsi, ce type de réacteur possède deux circuits principaux : d'une part la chaudière, ou circuit primaire, et d'autre part le circuit secondaire, où l'énergie thermique est transformée en électricité. Ces deux circuits sont respectivement indiqués sur la Figure .2.1 en rouge et bleu.

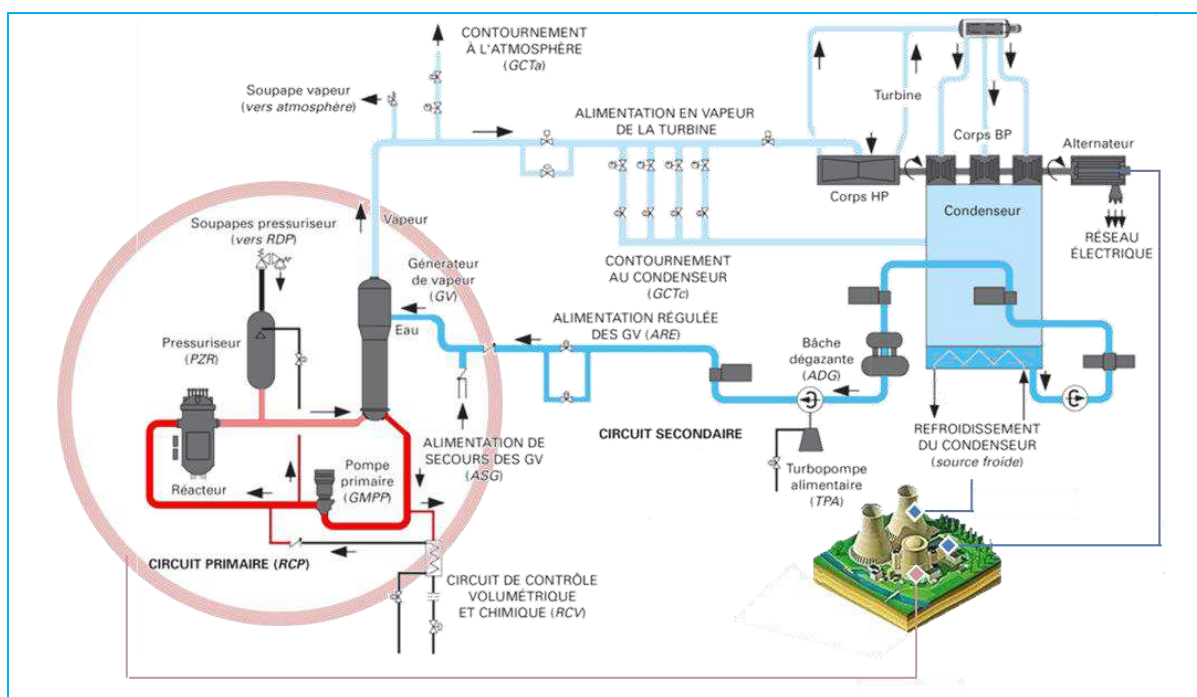


Figure .2.1. Schéma du principe de fonctionnement d'un REP, d'après [Boiron, 1985] (avec modifications). A gauche en rouge, le circuit primaire, à droite, en bleu, le système secondaire.

La réaction en chaîne se produit dans le réacteur, libérant de la chaleur qui doit être évacuée par le circuit primaire. Le circuit primaire d'un EPR™ compte 4 boucles de refroidissement, qui permettent l'extraction de 4.2 GWth de chaleur [Areva Group, 2009] (une seule boucle est représentée sur la figure ci-dessus). Cette puissance thermique, issue des réactions de fissions, est transférée vers le circuit secondaire par l'utilisation d'eau légère<sup>10</sup> comme réfrigérant.

Afin de constituer une barrière empêchant que l'eau du circuit secondaire ne soit radioac-

<sup>9</sup> REB, Réacteur à Eau Bouillante.

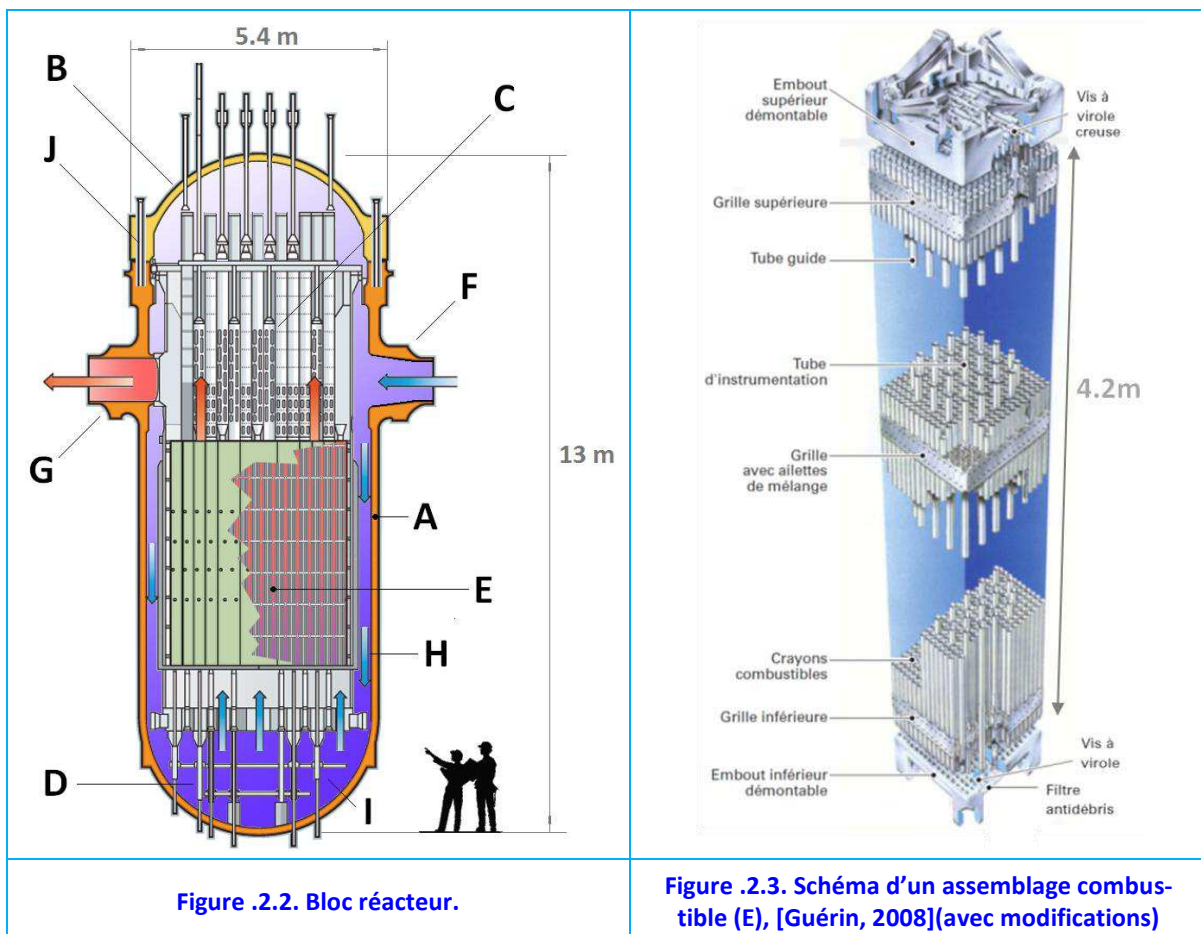
<sup>10</sup> Eau dite « légère » pour la différencier de l'eau « lourde »,  $D_2O$ .

tive, les deux circuits sont étanches. Ainsi le transfert d'énergie doit se faire par l'intermédiaire des générateurs de vapeur (GV). La fonction de ces derniers est de transférer la chaleur de l'eau du circuit primaire à l'eau du circuit secondaire en la transformant en vapeur à haute pression. C'est cette vapeur qui alimentera le turbogénérateur pour produire de l'électricité. Enfin, une fois dépressurisée à la sortie de la turbine, la vapeur est condensée dans le condenseur. Celui-ci refroidit le caloporteur du circuit secondaire afin d'améliorer l'efficacité du cycle thermique par échange avec une source froide qui peut être une rivière, une tour aéroréfrigérante, etc.

## .2.2. Description du Réacteur

Le réacteur est le composant principal du circuit primaire. Il comprend la cuve du réacteur, les assemblages combustibles, les grappes de contrôle et tous les internes. Les principaux éléments du réacteur sont indiqués dans la Figure .2.2.

La cuve (A) est une enceinte construite avec plus de 500 tonnes d'acier faiblement allié du type Mn-Mo-Ni. Son diamètre est d'environ 5.4 m. Elle comporte un couvercle amovible (B) sur sa partie supérieure. Ce couvercle doit être retiré, lors des arrêts du réacteur afin de pouvoir réaliser le rechargement de combustible. La hauteur de la cuve avec son couvercle est de 13 mètres. L'étanchéité entre la cuve et le couvercle est assurée par plusieurs goujons (J).



Sur la Figure .2.2, on observe aussi les grappes de contrôle (C), les barres d'instrumentation du cœur (D) et les assemblages combustibles (E), dont on parlera dans la section suivante. Ceux-ci constituent le « cœur » du réacteur. Plusieurs brides forgées permettent l'entrée (F) et la sortie (G) du caloporteur. Celui-ci entre par la bride (F) dans

la cuve et descend au plenum inférieur du réacteur (I) en passant entre la cuve et la chemise qui cloisonne les assemblages combustibles (H). Le réfrigérant traverse alors les assemblages qui lui transfèrent leur puissance thermique (E). Une fois chaud, mais encore à l'état liquide, le réfrigérant sort de la cuve par la bride (G) en direction des générateurs de vapeur. Pour conserver l'eau à l'état liquide, la cuve et tout le système primaire fonctionnent à une pression d'environ 155 bars et une température voisine de 300°C [Py, 2007]. Le passage à l'état gazeux doit être évité pour des raisons de réactivité neutronique et pour un transfert de la chaleur correct.

### .2.2.1. Assemblages Combustibles

A l'intérieur de la cuve, se trouvent cloisonnés les assemblages combustibles de dioxyde d'uranium, Figure .2.3, page 22. Dans la plupart des REP, l'assemblage combustible est un ensemble de plusieurs **crayons** ou tubes arrangés sur une grille rectangulaire<sup>11</sup> de, par exemple, 17x17 positions (289 positions par assemblage). Le cœur de l'EPR™ a été conçu pour employer 241 assemblages [Py, 2007].

Plusieurs crayons et tubes forment un assemblage. Ces éléments peuvent être de 3 types à savoir : crayons combustibles, tubes guides et tubes d'instrumentation.

Par « **crayon combustible** », on désigne, de manière conventionnelle, un élément tubulaire, de faible diamètre, fermé à ses deux extrémités. Les crayons combustibles, contiennent la matière fissile et représentent presque la totalité des crayons de l'assemblage (pour un EPR™ : 265/289 crayons). Un crayon est plus particulièrement formé d'un ensemble de « **pastilles** » céramiques de combustible empilées les unes sur les autres, et d'une « **gaine** » entourant l'empilement de pastilles, Figure .2.4. Les pastilles sont cylindriques et constituées d'oxyde d'uranium fritté ou d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium (MOX). Leurs dimensions géométriques sont d'environ 8 mm de diamètre et 10-12 mm de hauteur, comme indiqué sur la Figure .2.5.

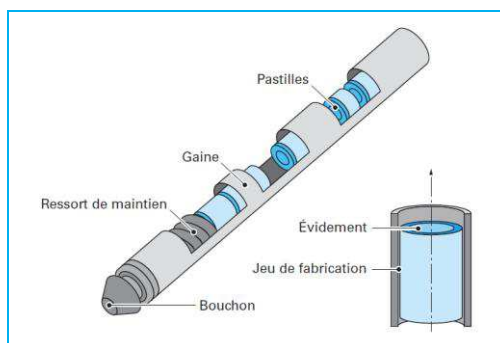


Figure .2.4. Schéma d'un crayon combustible, [Guérin, 2008]

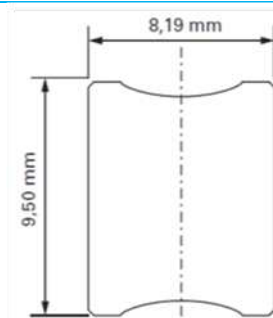


Figure .2.5. Pastilles d'oxydes d'uranium, [Blanpain, 2011]

La **gaine** entoure les pastilles fissiles empilées, elle est composée d'un alliage à base principalement de zirconium<sup>12</sup>. Au commencement de la filière REP, les gaines étaient faites avec des aciers inoxydables, cependant, le zirconium les a rapidement remplacés du fait de sa faible probabilité de capture des neutrons. Cette caractéristique notable lui confère

<sup>11</sup> Pas toujours ; pour les WER russes, les assemblages sont hexagonaux.

<sup>12</sup> Un alliage à 99% Zr avec d'autres métaux pour améliorer ses propriétés thermomécaniques et chimiques. Par exemple, l'alliage commercialement connu comme M5™ emploie du niobium et d'autres additifs pour améliorer la résistance à la fragilisation par l'hydrogène (hydruration), corrosions, oxydations, etc. [Garner, 2006].

la capacité d'améliorer l'économie neutronique du réacteur.

Si une des extrémités du crayon n'est pas fermée, alors on parle de « tube ». Les **tubes guides** (TG) sont des crayons sans matière fissile et qui constituent des éléments structuraux. Ceux-ci donnent la rigidité aux assemblages et permettent aussi l'entrée des **barres de commande** au sein des assemblages (cf. § 3.2.1). En conséquence, leur diamètre est légèrement supérieur à celui des crayons combustibles. Enfin, les tubes guides peuvent être utilisés comme **tubes d'instrumentation**. En effet, ils permettent l'entrée de sondes mobiles capables de mesurer le taux de réaction neutronique (cf. Chapitre 3), ou la température [Mourlevat, 2005].

### .3. Contrôle de la Réactivité

Les réacteurs nucléaires doivent être chargés avec des quantités de combustible supérieures à celles requises pour atteindre seulement la criticité (§1.3), car la réactivité du cœur s'amenuise lors du fonctionnement du réacteur au fur et à mesure que la matière fissile est consommée et que les produits fissions sont créés. Ainsi, un « **excès de matière fissile** » est nécessaire afin que le réacteur puisse travailler pendant un temps raisonnable. Cependant **la réserve de matière fissile fait augmenter fortement la réactivité du réacteur**, c'est l'origine de la problématique de l'excès de réactivité<sup>13</sup>.

#### .3.1. Bilan Neutronique

Dans la section §1.3, il avait été évoqué que seul ~40% des neutrons créés lors de la fission doivent produire une nouvelle fission afin de maintenir le réacteur en état critique. Que ce passe-t-il donc avec les 60% des neutrons restants ?

Dans un combustible « frais », c'est-à-dire, n'ayant pas été déjà utilisé, les neutrons qui ne produisent pas de fission sont en grande partie perdus, en effet, la plupart participent à d'autres réactions nucléaires différentes de la fission (42%) et quelques uns parviennent même à s'échapper du réacteur (2%), Figure 3.1.

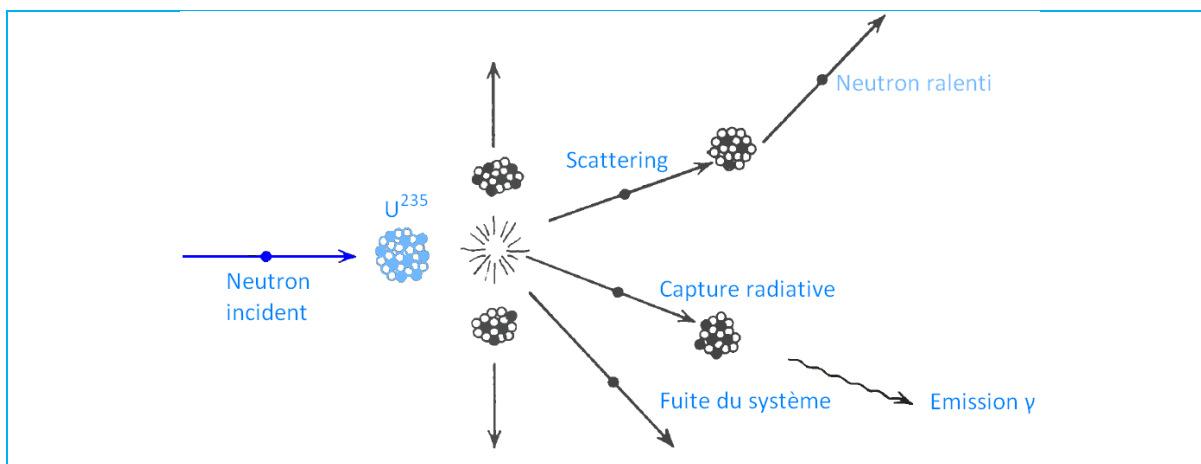


Figure 3.1. Les autres réactions, d'après [Duderstadt, 1976] (avec modifications).

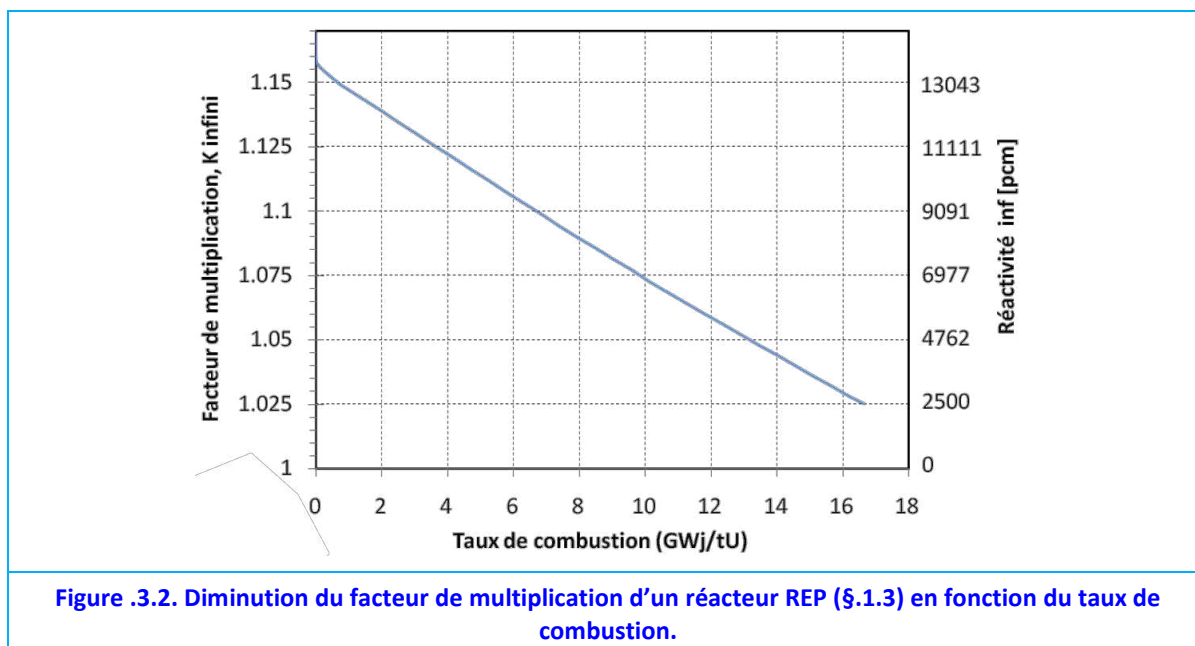
Cependant, quand le combustible vient d'être installé dans le cœur, il existe un excédent

<sup>13</sup> Cependant, cet excès de réactivité n'est pas complètement indésirable, car il est également nécessaire afin de compenser l'antiréactivité due aux effets de température, pour pouvoir démarrer le réacteur et monter en puissance.

important de neutrons (autour de 16%)<sup>14</sup>. Cet excédent dépend de plusieurs facteurs, parmi lesquels l'enrichissement en  $U^{235}$ . Sur la Figure 3.2, on observe que le maximum d'excès de réactivité d'un REP situe en début du cycle de vie des combustibles, quand il n'y pas eu de consommation de la matière fissile.

**Les neutrons en excès doivent être éliminés** pour maintenir le réacteur à puissance constante, et donc le facteur de multiplication égal à 1.

Cependant, l'excès de réactivité peut être voulu, par exemple au moment du démarrage et de la montée en puissance de la centrale. Inversement, un défaut de réactivité est requis afin d'arrêter le réacteur, ou bien pour réduire sa puissance.



Toutes ces situations sont gérées pendant le fonctionnement d'un REP par un système de contrôle actif de la réactivité. Le contrôle de la réactivité se fait par plusieurs voies, notamment : grappes de commande (§.3.2.1) ou dilution d'acide borique dans le caloporteur (§0).

Au-delà du contrôle actif, la maîtrise de la réactivité peut être facilitée par d'autres techniques, que l'on appellera passives, car elles ne nécessitent pas l'intervention en continu d'un système particulier, mais dépendent uniquement de la conception du combustible et de la gestion des assemblages lors des périodes de recharge du cœur. Deux méthodes seront expliquées : la gestion du cœur par cycles (§.3.3.1) et l'utilisation de poisons consommables (§.3.3.2).

Dans la suite chaque technique sera décrite.

## 3.2. Contrôle Actif de la Réactivité

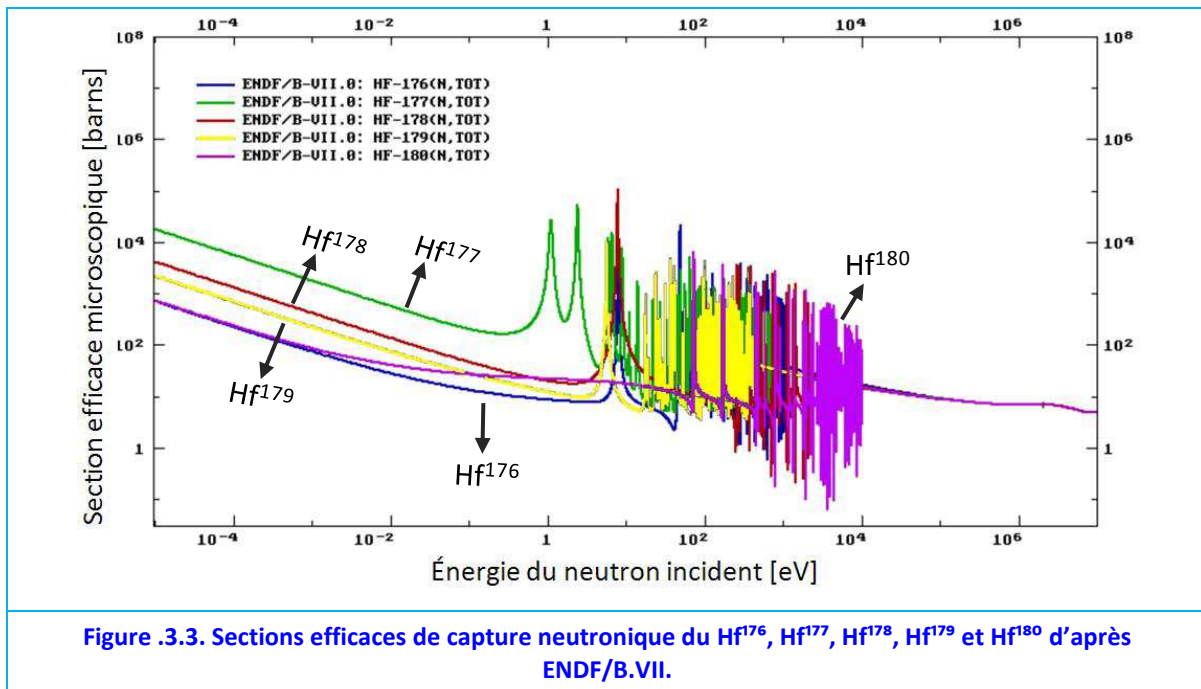
On entend par contrôle actif, un système qui veille en continu sur la criticité du cœur et qui intervient en conséquence à tout moment afin de stabiliser le facteur de multiplication à des valeurs proches de 1.00. Dans les REP, deux des systèmes utilisés présentent cette caractéristique : les grappes de commande et la dilution de bore.

<sup>14</sup> Ces pourcentages dépendent beaucoup du réacteur et de ses caractéristiques.



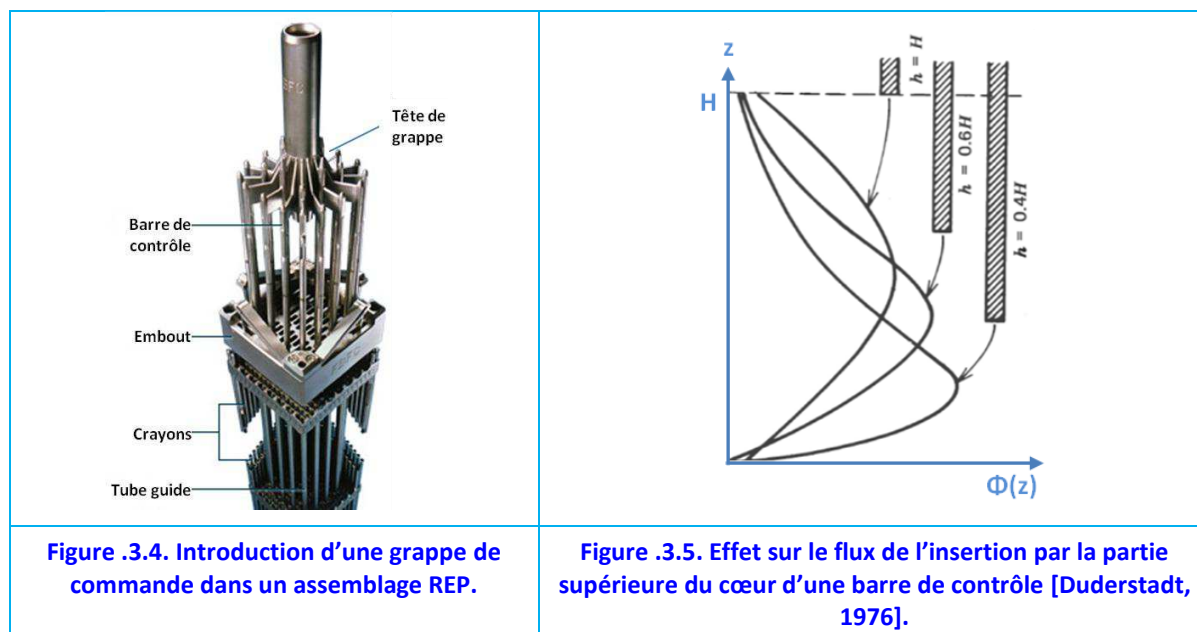
### .3.2.1. Grappes de Commande

Les grappes de contrôle, aussi nommées grappes de commande, sont un ensemble de crayons construits avec des matériaux de grande section efficace de capture de neutrons, dit « matériaux absorbants », qui peuvent être rapidement introduits ou retirés du cœur du réacteur. Les matériaux généralement utilisés sont des mélanges d'argent, indium et cadmium (AIC<sup>15</sup>) mais aussi de hafnium et des carbures de bore, [Duderstadt, 1976]. En général, ce sont des éléments qui, suite à une capture neutronique, continuent à être des éléments absorbants, comme le montre la Figure .3.3 pour le Hf, où la probabilité d'absorption de neutrons thermique reste élevée en suivant la chaîne de transmutation  $\text{Hf}^{176}$ ,  $\text{Hf}^{177}$ ,  $\text{Hf}^{178}$ ,  $\text{Hf}^{179}$  et  $\text{Hf}^{180}$ .



La disposition et la géométrie des barres de contrôle varient d'un type de réacteur à autre. Dans un REP, les grappes se trouvent à l'intérieur de la cuve, sur le cœur du réacteur mais sont mécaniquement commandées depuis l'extérieur, cf. Figure .2.2 (C), page 22.

<sup>15</sup> 80% Ag, 15% In et 5% Cd, température de fusion = 800°C [Bailly, 1996], des ajouts de Fe sont faits pour augmenter la température de fusion.



Dans le cas de l'EPR™, une grappe de commande est constituée par 24 crayons absorbants unis en haut par une « tête de grappe », Figure .3.4. Ces crayons absorbants s'introduisent dans l'espace vide qui se trouve à l'intérieur des 24 tubes guides de certains assemblages avec un mouvement vertical. Notons, que cette action de commande n'est faite que sur moins d'un quart des assemblages combustibles présents dans le réacteur.

Un grand nombre de facteurs déterminent la conception de ces éléments de contrôle. En général, quand on introduit des éléments trop absorbants dans le cœur, il y a une importante diminution de la population de neutrons à leur proximité qui conduit à une forte perturbation de la distribution de puissance, comme le montre la Figure .3.5.

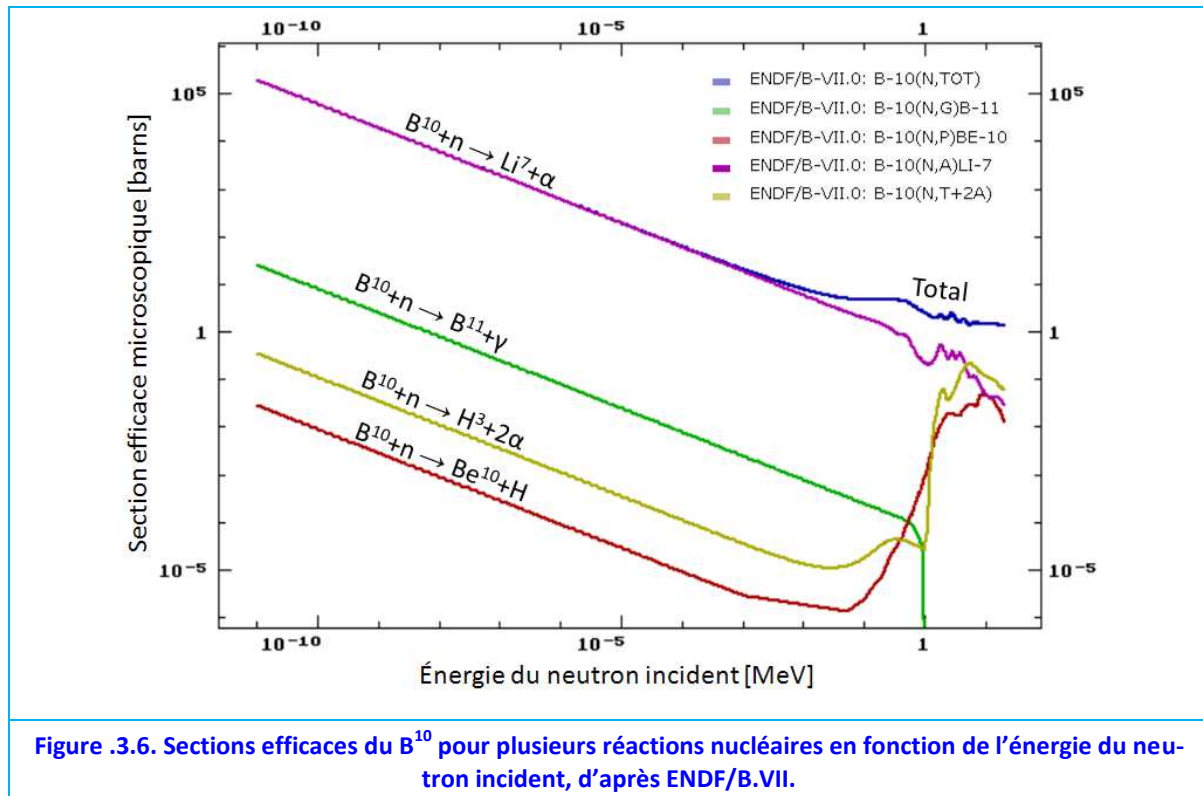
Afin de réduire cet effet indésirable de l'apport d'antiréactivité, certaines grappes présentent des rapports surface/volume optimisés. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle il existe des grappes avec des sections en forme de croix.

Dans un réacteur il peut y en avoir plusieurs types de grappes, certaines plus absorbantes que d'autres (cf. [DOE, 2008] pour plus de détails). Les grappes plus absorbantes (de  $B_4C$ ), dites « noires », sont employées pour l'arrêt immédiat du réacteur, tandis que les grappes moins absorbantes (d'AIC), « grises », servent pour le pilotage du réacteur au long du cycle et pour la correction de la distribution de puissance dans le cœur. Les crayons des barres de contrôle peuvent aussi présenter du zonage, avec la partie inférieure en AIC et la partie supérieure en  $B_4C$  [Gosset, 2006].

### .3.2.2. Dilution d'Acide Borique

Comme il a été dit, les barres de commande perturbent la distribution de puissance dans le cœur. Cet effet peut être réduit avec l'utilisation d'un absorbant mieux réparti dans le cœur, notamment dans le caloporteur liquide. Cette considération nous amène à l'utilisation de l'acide borique.

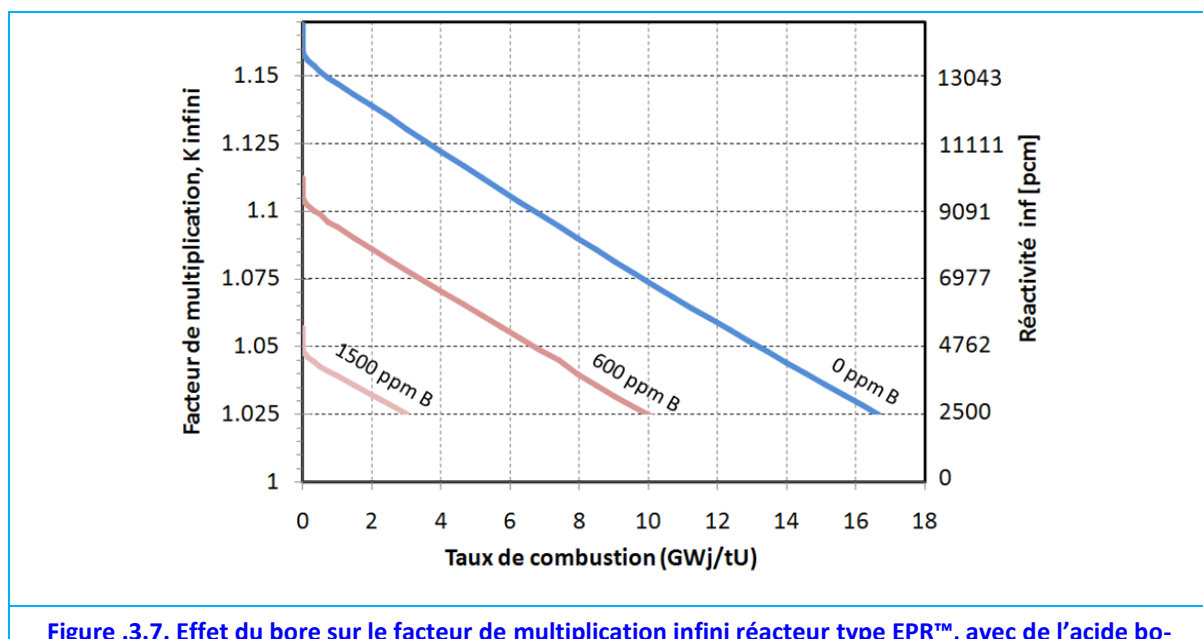




L'intérêt de l'acide borique comme poison neutronique repose sur l'isotope  $B^{10}$  qui a une section efficace de capture des neutrons très élevée pour la réaction  $B^{10} + n \rightarrow \alpha + Li^7$ , de l'ordre de 1000 barns à 1 eV (Figure 3.6.). Ainsi, l'introduction du bore permet d'éliminer des neutrons en excès.

### 3.2.2.1. Effet du Bore sur le Facteur de Multiplication du Réacteur

Le bore est introduit dans le cœur sous forme de  $H_3BO_3$ , dissous dans le caloporteur du circuit primaire. Les concentrations de bore dans le caloporteur sont corrigées en permanence au fur et à mesure que la réactivité du réacteur décroît. L'effet du bore sur le facteur de multiplication du réacteur est montré sur la Figure 3.7 pour différentes concentrations.



**rique dissous dans le caloporteur, calculé avec le code APOLLO 2.8.**

De cette façon l'excès de réactivité peut être, en partie et même totalement dans certains réacteurs, géré avec du bore. Dans ce dernier cas on dit que le réacteur fonctionne en « bore-critique ».

### **.3.2.2.2. Les Principales Limitations du Bore**

Il est important de constater que l'acide borique fonctionne très bien dans les réacteurs du parc EdF actuel dans les limites des spécifications de fonctionnement. Néanmoins, dès que l'on s'éloigne de ces spécifications de fonctionnement, des limitations dans l'usage peuvent apparaître telles que :

— Problèmes de sûreté en cas de dilution intempestive, autrement dit RIA<sup>16</sup>.

En effet, une injection accidentelle d'eau déborée pourrait se produire en cas de disfonctionnement du circuit de contrôle de la chimie de l'eau du circuit primaire. Cette diminution de la concentration de bore aurait pour conséquence une augmentation de la réactivité du réacteur et une excursion de puissance.

— L'ajout d'acide borique rend plus difficile le contrôle de la radioactivation du circuit primaire.

En jouant sur la chimie de l'eau, la solubilité des produits de corrosion est réduite et ainsi, il est possible de diminuer le relâchement et le dépôt des produits radioactifs dans tout le circuit primaire. Le pH optimal pour le contrôle de la radioactivation du circuit primaire est égal à 7.2. A cette fin, il est nécessaire d'ajouter de la lithine, LiOH, dans le caloporteur. Le lithium employé doit être enrichi à 99.9% en Li<sup>7</sup>, l'isotope Li<sup>6</sup> étant lui un producteur de tritium par la réaction  $Li^6 + n \rightarrow \alpha + H^3$ . Or, cet élément alcalin doit d'abord compenser le pH de l'eau à 300°C (d'environ 5.65) et sa concentration maximale autorisée n'est que de 2.2 ppm afin d'éviter la corrosion des gaines, [Nordmann, 2005].

— Problèmes de corrosion.

Il faut noter aussi que l'acide borique est un acide faible qui ne pose pas de problème pour les aciers. En effet, il entraîne une perte d'épaisseur qui reste négligeable pour l'intégrité mécanique des composants conçus pour supporter des pressions supérieures au nominaux (155 bars). Malgré cela, en 2002, le réacteur Davis-Besse (Ohio, Etats-Unis) a connu une importante corrosion produite sur l'épaisseur des traversées du couvercle de la cuve : l'acide borique avait dissous environ 15 cm du couvercle. La cause fut l'utilisation d'un mauvais alliage au niveau des tubes traversant le couvercle pour l'utilisation des barres de contrôle. Cet incident à été classé par la NRC<sup>17</sup> comme le 5ème le plus grave depuis 1979 aux Etats-Unis [U.S. NRC, 2004][U.S. NRC, 2008] et de niveau 3 dans l'échelle INES<sup>18</sup> selon [ASN, 2013]. L'incident a coûté 600 millions de US-dollars pour l'exploitant de la centrale et 33 millions US\$ supplémentaires en poursuites légales [U.S. NRC, 2002][U.S. NRC, 2005].

— La concentration en bore dans le caloporteur ne peut pas dépasser les 1500-2000 ppm car le coefficient de température du modérateur (CTM) devient positif.

<sup>16</sup> RIA, Reactivity Insertion Accident.

<sup>17</sup> Autorité de Sûreté Nucléaire Nord-Américaine

<sup>18</sup> International Nuclear Event Scale

Le coefficient de température modérateur (CTM) est la variation de réactivité en fonction de la température du modérateur, c'est-à-dire,  $CTM = \partial\rho/\partial T_{\text{modérateur}}$ , et doit toujours rester négatif en exploitation normale, de manière à ce que le cœur soit autorégulé neutroniquement par rapport aux effets de température. Le CTM est lié à la variation de densité du fluide (eau et bore) quand sa température évolue. On peut décomposer cet effet en deux parties :

*Effet sur l'eau* (modérateur) : si la température du modérateur augmente, sa densité diminue. Pour un même volume d'eau, il y aura moins de noyaux d'hydrogène donc une moins bonne modération neutronique. La résultante de cet effet est une baisse de la réactivité.

*Effet sur le bore* (poison soluble) : de même, si la température du modérateur augmente, la densité de noyaux de bore sera plus faible. Il y aura donc moins d'absorption, d'où une augmentation de la réactivité.

Dans la pratique, la concentration de bore est limitée à  $\sim 1500$  ppm [Marsault, 2009].

Dans tous les cas, l'utilisation de l'acide borique nécessite des conditions opératoires particulières à cause de :

- La production de tritium due à la capture neutronique  $B^{10} + n \rightarrow H^3 + 2\alpha$ , ces effluents radioactifs sont difficiles à gérer, en particulier la courte vie moyenne du tritium ( $T_{1/2} = 12.32$  ans) qui lui confère une grande activité  $\beta$ . Selon [Fiorini, 1999],  $\frac{1}{3}$  de la production de tritium vient des REP utilisant du bore. Ceci est contraignant parce qu'il est produit dans l'eau du circuit primaire des centrales. En conséquence, le tritium contribue à l'augmentation des doses radiologiques reçues par le personnel pendant les opérations de maintenance.

- Les systèmes de contrôle de la concentration du bore sont coûteux et compliquent la conception et l'exploitation des réacteurs, Figure .3.8. Le changement de quelques ppm de bore dans le système primaire, contenant lui plusieurs tonnes d'eau est difficile, et présente une grande inertie cinétique se qui réduit la manœuvrabilité du réacteur. A cette problématique s'ajoute la difficulté supplémentaire que tout le système primaire travaille à très haute pression et  $300^\circ\text{C}$  [Bebin, 1979].

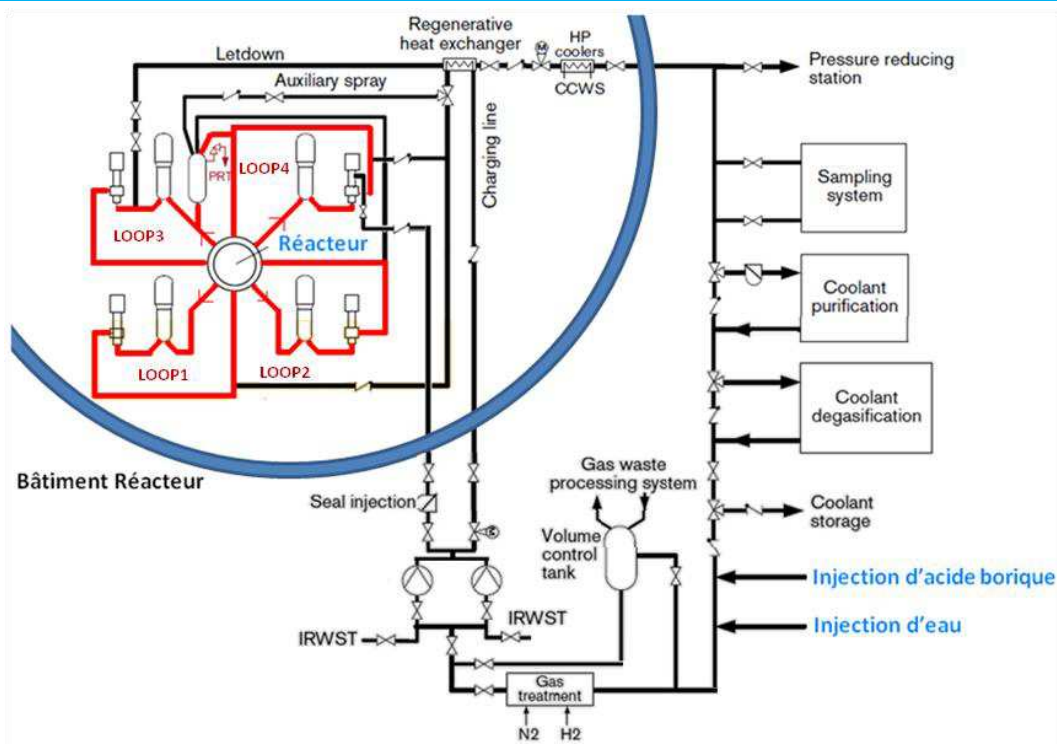


Figure 3.8. Système de contrôle du volume et de la chimie de l'eau du système primaire, d'après [Areva Group, 2009].

Finalement, dans le cas des combustibles MOX, le bore est un absorbant moins efficace du fait du durcissement du spectre énergétique des neutrons.

### 3.3. Contrôle Passif de la Réactivité

On entend par contrôle passif, une conception du cœur par laquelle l'excès de réactivité est réduit, partiellement, au long du cycle de combustion sans le recours à des systèmes actifs. Dans cette classification peuvent être incluses la gestion des cycles et l'utilisation de poisons consommables.

#### 3.3.1. Stratégies de Recharge de Combustible

La réactivité d'un réacteur peut être sensiblement réduite en employant une stratégie de rechargement de combustible optimisée.

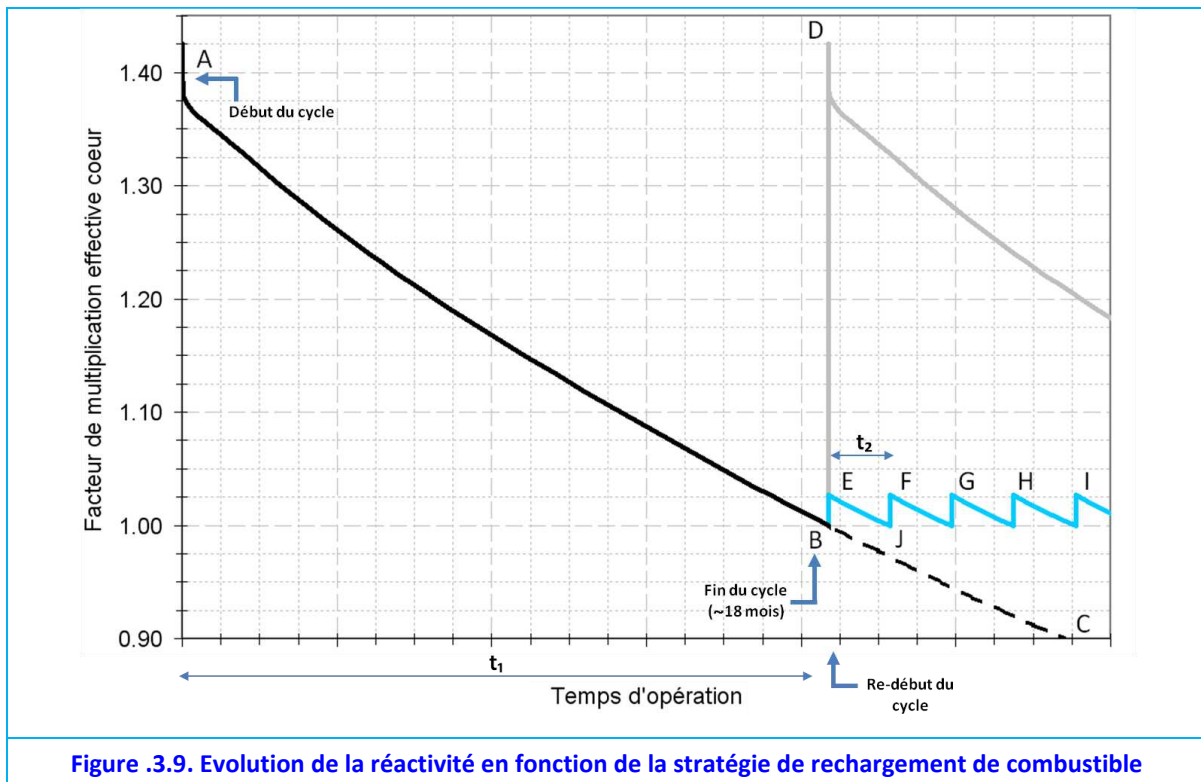
##### 3.3.1.1. Gestion par Cycles

Pour expliquer ceci, nous allons nous servir de la Figure 3.9. Supposons un réacteur initialement chargé avec des assemblages frais d' $\text{UO}_2$ , la réactivité du réacteur est à ce moment très élevée du fait d'une densité importante de noyaux fissiles (A). En fonctionnement, le réacteur consomme son combustible et perd de la réactivité, pour arriver au point B de la Figure 3.9. A ce moment on dit qu'il a complété un cycle.

Le réacteur a fonctionné entre les points A et B en état critique, grâce à l'intervention d'un système efficace de contrôle. Ainsi, la réactivité montrée dans la Figure 3.9, représente la réactivité du cœur sans prendre en compte les systèmes de grappes de commandes ni la présence de bore.

A partir du point B, le cœur devient sous critique. Il n'est plus capable d'entretenir la réaction en chaîne entre B et C, même en retirant les barres de contrôle et en réduisant à zéro

la concentration de bore, en conséquence le réacteur s'éteint (cf. § 1.3).



**Figure 3.9. Evolution de la réactivité en fonction de la stratégie de rechargement de combustible**

Lors de l'arrêt d'un réacteur qui a épuisé son combustible, la centrale entre en arrêt pour la recharge de combustible afin de pouvoir démarrer un nouveau cycle. Notons ici deux stratégies possibles afin de redémarrer le réacteur. Dans un premier cas, on peut remplacer tous les assemblages combustibles épuisés par des nouveaux combustibles frais. Ce faisant, le réacteur récupérera toute la réactivité initiale (point D) et pourra redémarrer et travailler pendant un temps  $t_1$ , égal à celui entre les points A et B.

Une alternative est de remplacer, non pas tout le cœur mais, seulement quelques assemblages épuisés. De cette manière le réacteur aura récupéré une réactivité suffisante (point E) pour arriver à remonter en puissance et fonctionner pendant un temps  $t_2$  avant de redevenir souscritique (point J).

Il est clair, que dans le premier cas, le réacteur produira de l'énergie pendant un temps  $t_1$  plus grand que le temps  $t_2$  du deuxième cas. Afin de faire fonctionner le réacteur plusieurs recharges de combustibles seront nécessaires, indiquées par les points F, G, H, I. L'avantage de cette dernière stratégie est une diminution importante de l'excès de réactivité, par contre, le réacteur est obligé de faire plusieurs arrêts, économiquement pénalisants, pour la recharge du combustible.

Dans le cas de l'EPR<sup>TM</sup> la durée d'un cycle est de 18 mois<sup>19</sup>, tandis qu'un arrêt peut s'étendre sur 16 jours [Py, 2007]. En particulier, il est prévu que chaque assemblage devra être utilisé au total pendant 4 cycles d'irradiation.

Notons qu'à partir de ce moment le réacteur est constitué d'une pluralité d'assemblages avec des taux de combustion différents. Chaque assemblage a un facteur de multiplication qui lui est propre en fonction de son taux de combustion. Logiquement une question

<sup>19</sup> C'est-à-dire, le temps entre chaque recharge.

se pose : quel est exactement le facteur de multiplication du réacteur ? Et d'autre part, quelle est la longueur d'un cycle ?

### **.3.3.1.2. Approximation du Facteur de Multiplication d'un Réacteur**

La relation entre l'évolution du  $K_{infini}$  d'un assemblage ( $K_{assemblage}^{inf}$ ) avec l'évolution du  $K_{infini}$  d'un réacteur ( $K_{coeur}^{inf}$ ), avec une gestion de  $N$  cycles est donnée par l'approximation [ci-dessous](#) ; elle est déduite en faisant une moyenne des *facteurs de multiplication infinis* de chaque assemblage dans le cœur,

$$K_{coeur}^{inf}(x) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} [K_{assemblage}^{inf}(x + L_{cycle} \times i)]$$

**Équation .3.1. Approximation du facteur de multiplication d'un cœur.**

Où :

$x$	le taux de combustion des assemblages en 1 <sup>er</sup> cycle,
$N$	le nombre total de cycles que les assemblages seront utilisés dans le réacteur.
$K_{coeur}^{inf}(x)$	Le $K_{infini}$ d'un réacteur, avec une gestion à $N$ cycles, en fonction du taux de combustion $x$ ,
$K_{assemblage}^{inf}(x)$	le $K_{infini}$ d'un assemblage, en fonction d'un taux combustion,
$L_{cycle}$	la longueur d'un cycle (en unités de taux de combustion).

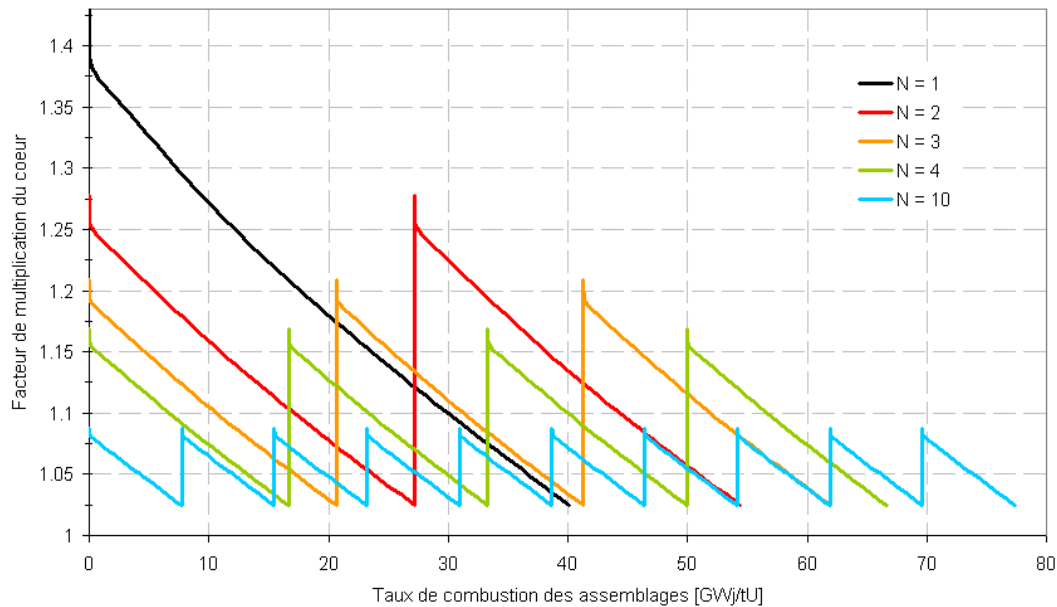
Notamment,  $L_{cycle}$  vérifie que  $K_{coeur}^{inf}(L_{cycle}) = 1.025$ , afin de que le réacteur soit critique à la fin du cycle ([cf. Chapitre 3](#)).

Cette approximation est totalement justifiée pour un cœur homogène, dans lequel, tous les assemblages sont semblables, dans le cas contraire il est vérifié que l'approximation peut entraîner une erreur de 10% sur la longueur du cycle.

Enfin, quand les assemblages sont utilisés un total de  $N$  fois dans un cœur, on dit que le réacteur fonctionne avec une gestion par  $1/N$ .

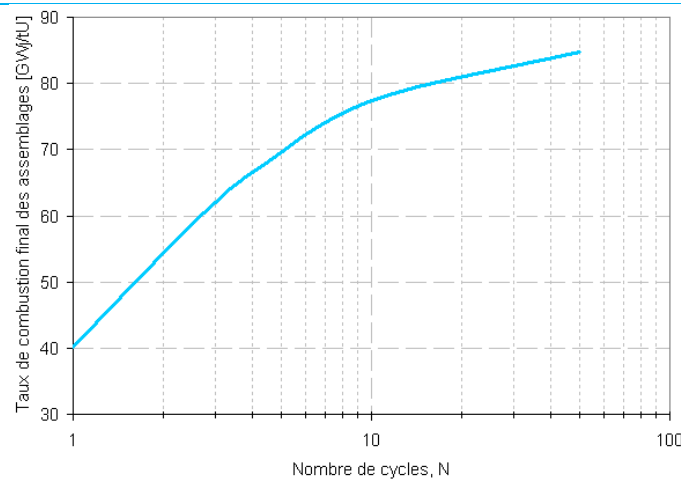
### **.3.3.1.3. Effets de la Gestion par Cycles sur le Réacteur**

Afin de comprendre l'effet de la gestion par cycles du réacteur, reprenons l'[Équation .3.1](#) dans le cas d'un réacteur fictif avec un enrichissement de 4.9%  $U^{235}$ . Au fur et à mesure que le nombre de cycles  $N$  augmente le  $K_{infini}$  du réacteur diminue comme illustré sur la [Figure .3.10](#).



**Figure 3.10. Effet de la stratégie de rechargement d'un cœur en fonction du nombre de cycles en employant l'approximation donnée par l'éq. 3.1, pour un réacteur avec 4,9%  $U^{235}$ .**

Notons ici une deuxième conséquence de la gestion par cycles, selon l'Équation 3.1, le taux de combustion des assemblages à la sortie de  $N$  cycles est  $L_{cycle} \times N$ . Bien que la longueur de chaque cycle soit plus courte avec l'augmentation de  $N$ , le produit  $L_{cycle} \times N$  augmente, comme représenté dans la Figure 3.11. Ceci entraîne une augmentation de l'énergie totale fournie à même quantité de matière fissile initiale. Cette dernière constatation explique en partie un des intérêts des réacteurs avec recharge en ligne, c'est-à-dire avec la possibilité de recharger du combustible sans nécessité d'arrêter la centrale<sup>20</sup>.



**Figure 3.11. Augmentation du taux de combustion total des assemblages en fonction du nombre de cycles (Réacteur fictif, 4,9%  $U^{235}$ )**

Actuellement, la plupart des centrales REP françaises de 1300 MWe ont une stratégie de recharge d'un tiers du cœur, c'est-à-dire qu'elles fonctionnent avec une gestion par  $\frac{1}{3}$ . L'EPR™ en revanche, fonctionnera avec une gestion par  $\frac{1}{4}$ . Cependant, afin de conserver

<sup>20</sup> Par exemple, les réacteurs CANDU, ATUCHA, etc.



la longueur des cycles d'une gestion par tiers de cœur, une augmentation de l'enrichissement est nécessaire. Ainsi, dans la suite tous nos calculs seront faits sur la base d'une gestion à 4 cycles<sup>21</sup> (cf. Chapitre 3).

### **.3.3.2. Les Poisons Consommables**

Dans le but d'obtenir plus d'antiréactivité, en particulier en début de cycle, on peut introduire des poisons neutroniques consommables, encore appelés « absorbants ou capturants neutroniques temporaires ».

On emploie le terme « poison neutronique consommable » pour désigner un matériau neutrophage<sup>22</sup> qui disparaît progressivement au cours du fonctionnement du réacteur nucléaire. Ces poisons sont généralement à base de gadolinium, d'erbium, de samarium, d'euporium ou d'autres isotopes qui, suite à une capture neutronique, transmutent en des isotopes de faible section efficace d'absorption (cf. la définition de la section efficace en Chapitre 3).

Que ces absorbants soient consommables implique, à la différence des éléments absorbants des grappes de commande (le Hafnium par exemple, cf. §.3.2.1) que leur efficacité va décroître rapidement. En effet, du fait de leur taux de réaction important et d'un dopage maîtrisé il est possible de consommer tout les poisons introduits dans un assemblage vers la fin du premier cycle. Cet aspect de la fin de vie des poisons neutroniques est très important, car il permet, si nécessaire, de disposer de réactivité à la fin du cycle.

#### **.3.3.2.1. Principe de Fonctionnement**

A la différence du bore dilué dans le caloporteur, la concentration en poisons consommables à l'état solide dans le combustible ne peut pas être contrôlée par un système externe. C'est donc une technique passive de contrôle de la réactivité. Ces absorbants s'amenuisent et disparaissent avec la consommation du combustible<sup>23</sup>.

Comme la densité de ses matériaux solides ne varie que très faiblement avec la température, ils n'induisent pas de contribution positive au coefficient de réactivité du modérateur.

En ajustant les quantités initiales de poison consommable dans les assemblages lors de la fabrication et leur distribution dans le cœur pendant les campagnes de recharge, il est possible d'apporter une quantité très précise d'antiréactivité au long du cycle, comme l'illustre la Figure 3.12, pour des assemblages dopés avec du gadolinium sur plusieurs crayons.

<sup>21</sup> Toutefois, le choix de la durée de cycle reste du ressort de l'optimisation propre à chaque producteur d'électricité et de ses contraintes [Gosset, 2006].

<sup>22</sup> Grande probabilité de capture de neutrons,  $\sigma_c$ .

<sup>23</sup> La forte section efficace de capture neutronique a pour conséquence que ces éléments ont un taux de réaction,  $F$ , très important. Ainsi, une quantité importante de neutrons est capturée et retirée de la réaction en chaîne ; ceci permet de réduire la réactivité.



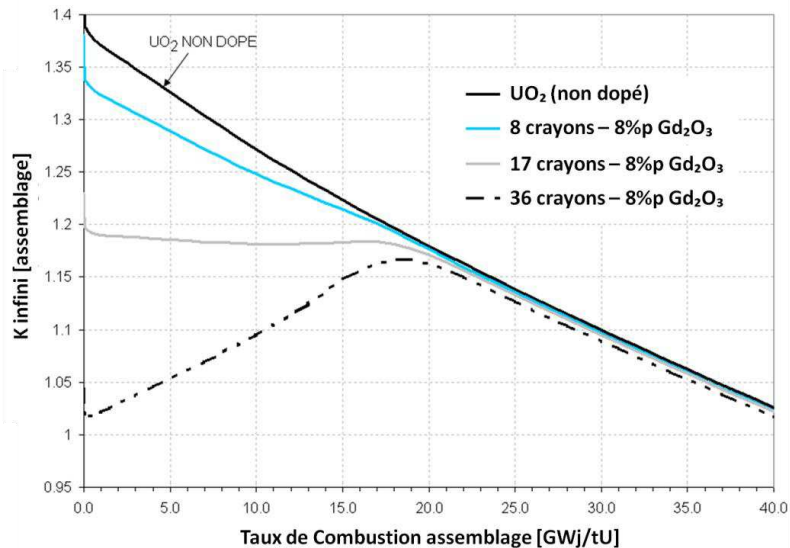


Figure .3.12. Effet de poisons consommables (crayons d' $\text{UO}_2$  avec 8%p  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) sur le facteur de multiplication infini des assemblages, comparaison avec  $\text{UO}_2$  enrichi 4.9%  $\text{U}^{235}$ .

### .3.3.2.2. Pénalités Neutroniques

La Figure 3.13 présente l'antiréactivité apportée par le gadolinium dans les assemblages de l'exemple de la Figure 3.12. On constate que l'apport d'antiréactivité diminue au fur et à mesure que le combustible est utilisé. Ainsi, l'excès du facteur de multiplication causé par les assemblages combustibles neufs est écrêté, principalement au début de cycle.

Cependant, il est très important de noter que l'antiréactivité ne redevient dans aucun des 3 cas égale à 0.0 pcm. L'empoisonnement conduit donc à une antiréactivité résiduelle et en conséquence à des pénalités, car une réactivité plus faible à la fin du cycle implique des cycles plus courts.

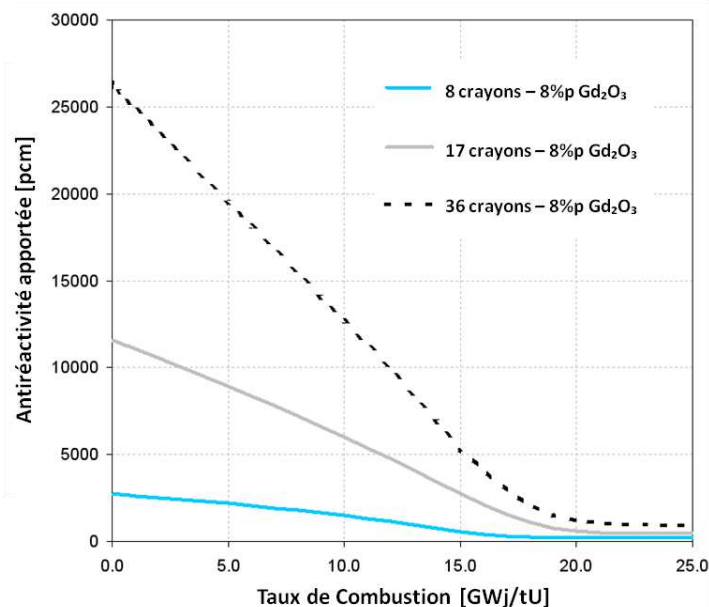


Figure .3.13. Diminution de l'apport d'antiréactivité.

On définit la pénalité totale,  $\Pi_T$ , comme le rapport entre l'énergie extraite du combustible lors d'un cycle d'irradiation ( $E$ ) sur l'énergie qui serait produite par un réacteur non empoisonné avec une gestion par  $\frac{1}{4}$  et un enrichissement de 4.9%  $\text{U}^{235}$  ( $E_{\text{cycle référence}}$ ),

$$\Pi_T[\%] = \left(1 - \frac{E}{E_{\text{cycle référence}}}\right) \times 100 \% \quad \text{Équation .3.2}$$

La pénalité totale peut être décomposée en plusieurs contributions,

$$\Pi_T[\%] = 1 - (1 - \Pi_L[\%]) (1 - \Pi_M[\%]) \quad \text{Équation .3.3}$$

Où l'on vient d'introduire la pénalité sur la longueur de cycle,  $\Pi_L$  et la pénalité sur la matière fissile,  $\Pi_M$ .

Dans ce manuscrit on définit la pénalité sur la longueur de cycle,  $\Pi_L$ , comme la réduction de l'énergie extraite par tonne d'uranium métallique initialement présent dans l'assemblage,

$$\Pi_L[\%] = \frac{L}{L_{\text{cycle référence}}} \times 100 \% \quad \text{Équation .3.4}$$

Où  $L_{\text{cycle référence}}$  est, dans cette thèse, la longueur du cycle, tandis que  $L$  est la longueur du cycle dont on veut déterminer la pénalité (en unité de taux de combustion : GWj/tU). Ce terme prend en compte l'effet de la chaîne de transmutation du poison consommable et tous les effets liés aux changements isotopiques.

La pénalité sur la matière fissile,  $\Pi_M$ , prend en compte le fait que l'introduction de poisons consommables dans la céramique d' $\text{UO}_2$  implique, par conservation du volume, une diminution des quantités d'uranium dans les pastilles. Le taux de combustion représente l'énergie produite par tonne d'uranium initialement présent dans le combustible. Or, dans des crayons dopés il y a moins d'uranium que dans les pastilles standards, ainsi  $\Pi_M$  se calcule au premier ordre comme,

$$\Pi_M[\%] = \frac{M_U}{M_{U \text{ référence}}} \times 100 \% \quad \text{Équation .3.5}$$

Où  $M_{U \text{ référence}}$  est, dans cette thèse, la quantité d'uranium dans un assemblage EPR standard non dopé, tandis que  $M_U$  est la quantité d'uranium dans l'assemblage sur lequel on veut déterminer la pénalité. Définis de cette façon,  $\Pi_L$  considère les pertes en GWj/tU tandis que  $\Pi_M$  les pertes en matière, c'est-à-dire des tonnes d'U.

Ces pénalités neutroniques ont des conséquences économiques. Le prix du MWh nucléaire est encadré en France par la loi NOME (Nouvelle Organisation du Marché de l'Electricité [« Loi n°1488 », 2010]) et fixé à 42 €. Pour un réacteur EPR™ de 1600 MWe [Areva Group, 2009], une journée de pleine puissance équivaut donc à 1 613 000 €. Si le réacteur a des gestions à 18 mois<sup>24</sup>, 1% de pénalité totale sur le cycle représenterait environ 8.84 M€.

### **.3.3.2.3. Principales Voies d'Inclusion des Poisons Consommables**

Les absorbants peuvent être distribués sous plusieurs formes dans les crayons. Ils peuvent être introduits dans le réacteur à **titre temporaire ou permanent**.

**Les poisons consommables à titre temporaire** sont plus souvent des poisons semi-consommables, d'où la nécessité de les retirer à un moment donné. C'est le cas des

<sup>24</sup> 18 mois = 548 jours

verres borosilicatés (Pyrex). Ces verres sont des crayons enfoncés dans les tubes guides des assemblages et qui peuvent être retirés lors des campagnes de recharge de combustibles. Le Pyrex est introduit dans les assemblages pendant leur premier cycle d'irradiation.

Ce type d'empoisonnement présente un avantage : un bon contrôle de la distribution de puissance dans le réacteur [Secker, 1994][Secker, 2010]. En revanche, il génère plus de déchets volumineux, toutes les grappes de verre borosilicaté sont activées, notamment par la présence de tritium, produit par la réaction  $B^{10} (n,T)2\alpha$ .

En général, les poisons sont mis dans les assemblages de façon **permanente**. Ce type d'empoisonnement est plus avantageux, du point de vue de l'exploitant, car il génère moins de déchets.

Il y a plusieurs manières d'introduire ces absorbants, généralement des terres rares ; par exemple en les dispersant dans les céramiques combustibles d' $UO_2$  de façon homogène ou bien sous forme de composite CER-CER<sup>25</sup>. Une autre possibilité consiste à ajouter les poisons consommables dans les matériaux de gainage, gainage avec erbium métallique<sup>26</sup>, par exemple.

Il est aussi possible d'employer plusieurs techniques à la fois. En jouant sur le nombre de crayons empoisonnés, les éléments absorbants, les teneurs, leurs distributions il est possible d'améliorer l'apport d'antiréactivité et de l'optimiser. Bien qu'il existe une large variété de poisons consommables, parmi lesquelles on peut citer le bore et les terres rares, le gadolinium a une place particulière.

## .4. Le Gadolinium

Parmi les poisons consommables, le gadolinium à l'état solide dilué dans l' $UO_2$  est le plus employé. Le gadolinium ( $Z=64$ ) est une terre rare et fait partie du groupe des lanthanides. Des 25 isotopes connus du gadolinium (du  $Gd^{142}$  au  $Gd^{164}$ ), seuls sept sont stables et se trouvent dans la nature avec les abondances indiquées sur le [Tableau .4.1](#). Parmi eux, les plus absorbants sont le  $Gd^{155}$  et le  $Gd^{157}$ , ces deux isotopes représentant presque 100 % de la capacité d'absorption neutronique liée au gadolinium naturel.



Figure .4.1. Gadolinium métallique.

Isotope	$Gd^{152}$	$Gd^{154}$	$Gd^{155}$	$Gd^{156}$	$Gd^{157}$	$Gd^{158}$	$Gd^{160}$
Abondance isotopique	0.20(1)%	2.18(3)%	<b>14.80(12)%</b>	20.47(9)%	<b>15.65(2)%</b>	24.84(7)%	21.86(19)%

Tableau .4.1. Vecteur isotopique du gadolinium naturel [Hess, 1948][Leland, 1950][de Laeter, 2003]. Les chiffres entre parenthèses présentent des incertitudes.

### .4.1. Le Gd et ses Propriétés Neutroniques

Suite à la capture neutronique ( $n,\gamma$ ), les isotopes 155 et 157 du gadolinium se transmu-

<sup>25</sup> Céramique-Céramique

<sup>26</sup> La qualification de cette solution nécessite néanmoins une validation approfondie des propriétés thermomécaniques du matériau [Gosset, 2006]

tent en isotopes 156 et 158 respectivement, ces deux isotopes ayant en revanche de très faibles sections efficaces –entre 4 et 5 ordres de grandeur plus petites pour les neutrons thermiques- comme le montrent les figures .4.2 et .4.3. Cette propriété fait du gadolinium un poison consommable de choix.

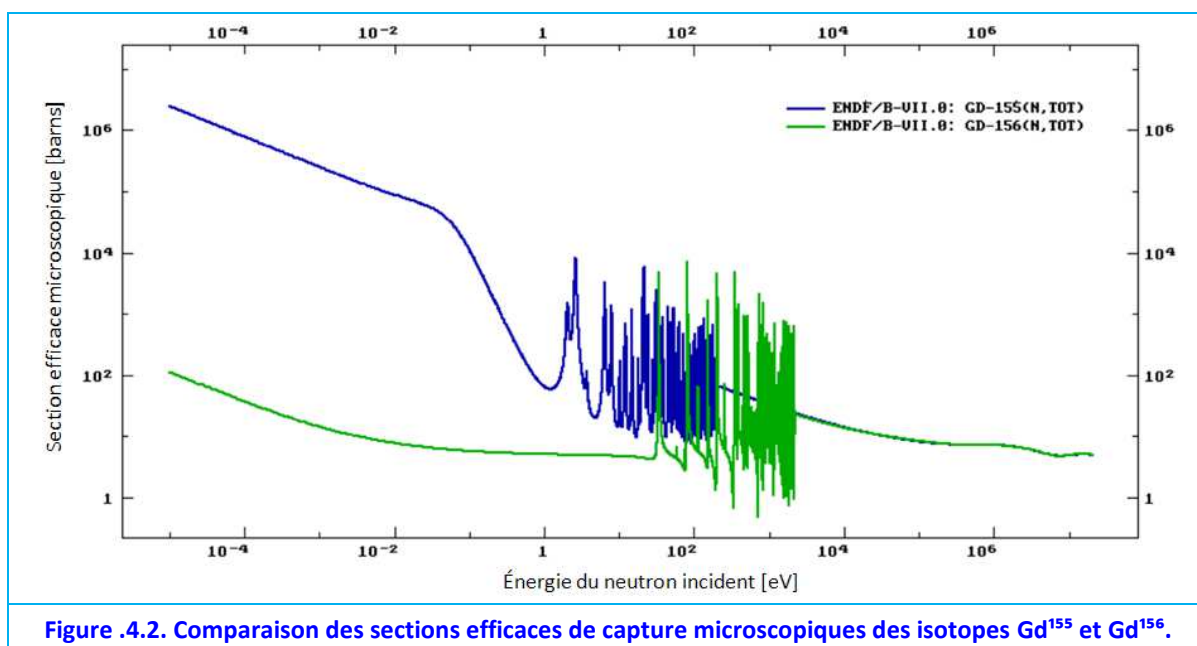


Figure .4.2. Comparaison des sections efficaces de capture microscopiques des isotopes  $Gd^{155}$  et  $Gd^{156}$ .

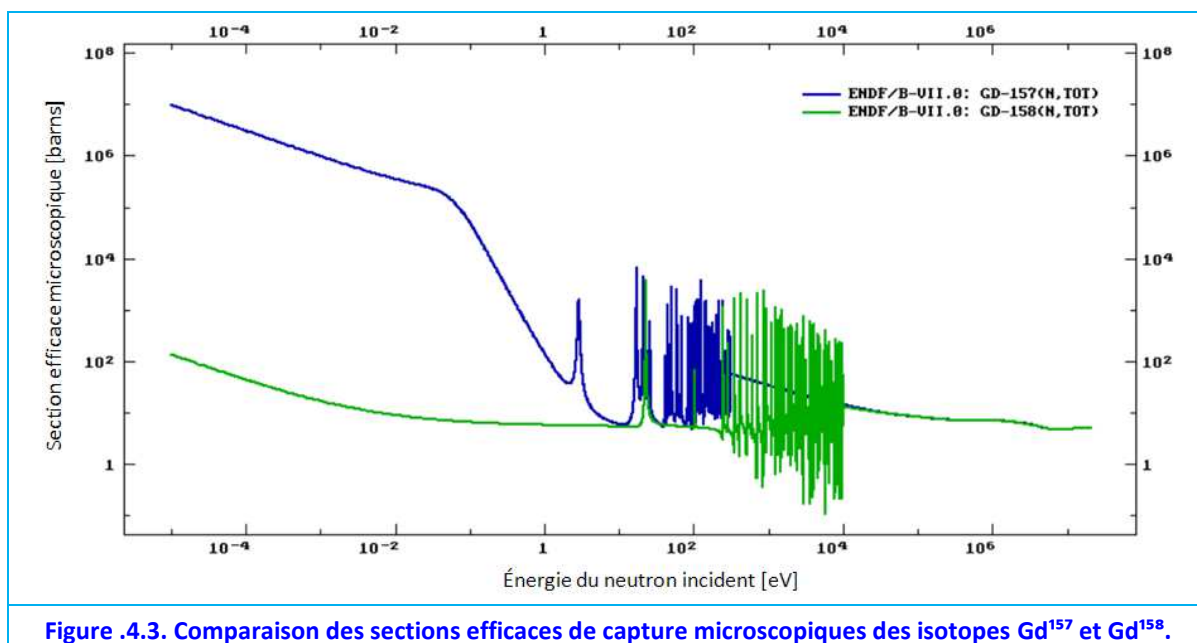
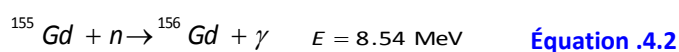
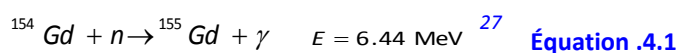


Figure .4.3. Comparaison des sections efficaces de capture microscopiques des isotopes  $Gd^{157}$  et  $Gd^{158}$ .

La capture d'un neutron par un noyau de gadolinium libère de l'énergie, cette énergie dépend de l'isotope de gadolinium considéré :



<sup>27</sup> 1 MeV =  $1,602 \cdot 10^{-13}$  J

$$^{156}\text{Gd} + n \rightarrow ^{157}\text{Gd} + \gamma \quad E = 6.36 \text{ MeV}$$

Équation .4.3

$$^{157}\text{Gd} + n \rightarrow ^{158}\text{Gd} + \gamma \quad E = 7.94 \text{ MeV}$$

Équation .4.4

$$^{158}\text{Gd} + n \rightarrow ^{159}\text{Gd} + \gamma \quad E = 5.94 \text{ MeV}$$

Équation .4.5

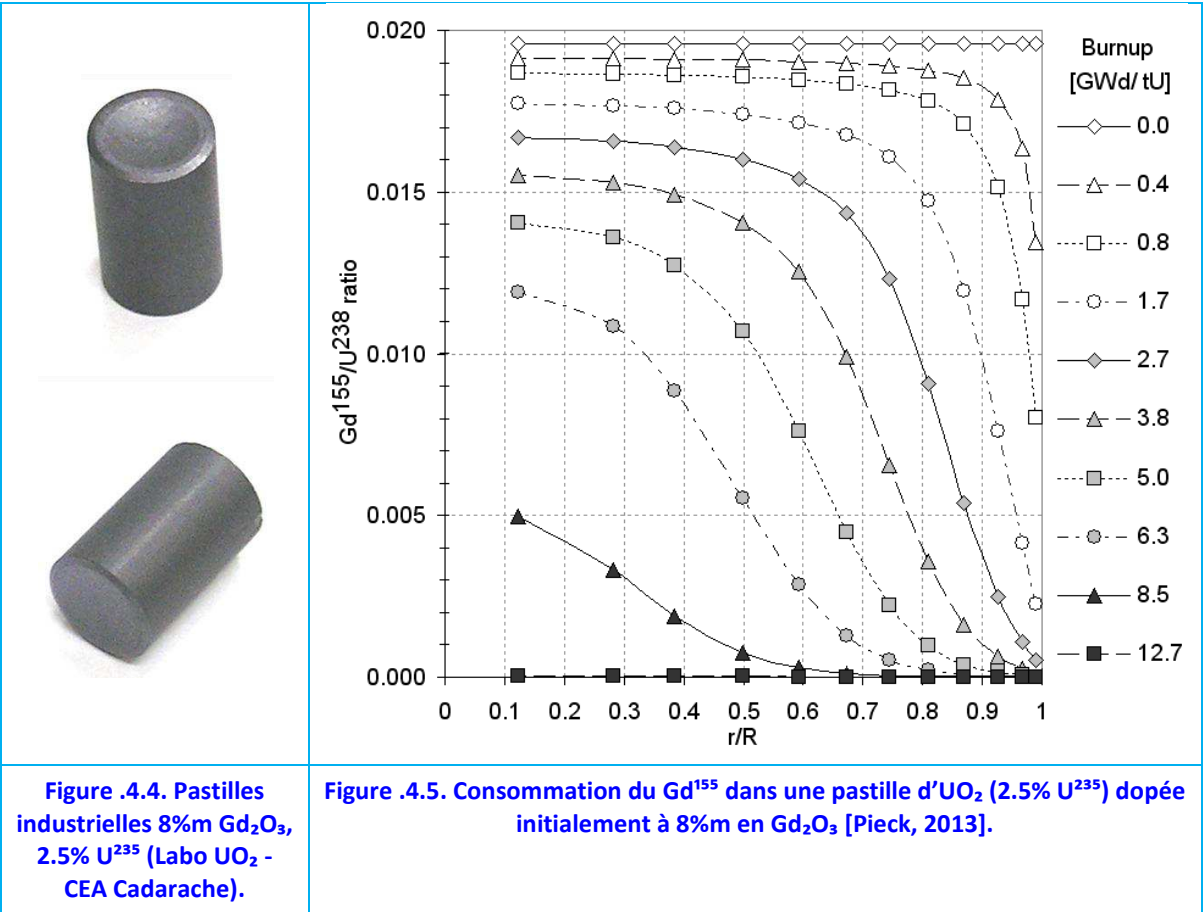
Une partie de l'énergie produite est libérée en forme de rayonnement gamma. En particulier, l'isotope  $\text{Gd}^{157}$  contribue pour sa part à une importante création de rayons gamma énergétiques suite aux réactions de capture (n,γ).

.4.2. Voies d’Inclusion du Gd dans les Céramiques Nucléaires

Mélangé en proportions adéquates avec de l'oxyde d'uranium  $\text{UO}_2$ , le gadolinium est généralement utilisé sous forme d'oxyde,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . De manière industrielle on utilise les distributions homogènes tandis que le concept de distribution hétérogène a fait l'objet d'études au CEA. Des distributions différentes font l'objet de brevet sans applications connues. Dans la suite on décrira chaque concept.

.4.2.1. Inclusions Homogènes

Il s'agit de la solution industrielle actuellement utilisée, ce sont des pastilles homogènes constituées d'une solution solide de  $(\text{U},\text{Gd})\text{O}_2$ , Figure .4.4. Cette technique bénéficie d'un retour d'expérience depuis les années 1970, par son utilisation dans les REB, et plus tard dans les REP [Gosset, 2006]. Toutefois, les teneurs en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  de ces pastilles n'excèdent pas 20%*m* de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  pour rester dans le domaine de la solution solide fluorine (cubique à faces centrées) du système  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ . Généralement les teneurs en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  sont de 8%*m*.



#### **.4.2.1.1. Effet d'Autoprotection**

La [Figure .4.5](#) illustre la consommation du gadolinium dans une pastille dopée de manière homogène en gadolinium. En périphérie de pastille ( $r/R = 1$ ), le  $Gd^{155}$  se consomme rapidement, tandis qu'au centre la pastille sa cinétique d'épuisement est plus lente.

Cet effet est connu sous le nom de « **autoprotection** » ou « effet d'auto-écran » et il est dû à la forte probabilité de capture du Gd. Ainsi, les neutrons ayant été thermalisés dans le modérateur, sont fortement absorbés dès qu'ils rentrent dans la pastille dopée<sup>28</sup>. Cet effet d'autoprotection géométrique, réduit la cinétique de consommation des poisons mais aussi celle des matières fissiles dans le milieu dopé.

Notons sur la [Figure .4.5](#) que le gadolinium présent au cœur de la pastille est en grande partie consommé vers 12.7 GWj/tU. Cette cinétique de consommation est bien adaptée pour son utilisation dans les REP (cf. [Chapitre 3](#)). Ceci est dû à l'autoprotection. En effet, pour les pastilles dopées de manière homogène, la cinétique de consommation est contrôlée par l'autoprotection qui dépend de la teneur en Gd. Cela impose l'utilisation de teneurs relativement faibles : de l'ordre de 8% $m$   $Gd_2O_3$ .

De même, l'autoprotection est très importante pour le dimensionnement de tout combustible dopé en poisons consommables.

#### **.4.2.1.2. Fabrication des Pastilles Dopées Gadolinium**

La méthode de fabrication des pastilles céramiques d' $UO_2$  dopé Gd est très liée à la méthode de fabrication industrielle d' $UO_2$  standard. Des poudres d' $UO_2$  et de  $Gd_2O_3$  sont mélangées, puis sont mises en forme et frittées sous  $Ar$   $H_2$  5% (optionnellement, l'atmosphère peut être légèrement humidifiée) pendant 4h dans un four continu à environ 1700°C. Plus de détails à propos de la fabrication de ce type de combustible sont donnés dans le brevet du CEA : [François, 1984].

Cependant, la fabrication des céramiques nucléaires avec ajout de gadolinium est bien plus difficile que celle des pastilles standards. Ceci est dû premièrement à une taille de grain plus petite et à la distribution inhomogène du Gd [[Song, 2001](#)]. Ce problème dans la distribution et dans les densités obtenues a été nommé « blocage diffusionnel ». L'apparition d'amas de  $Gd_2O_3$  dans les pastilles céramiques est aussi observée par quelques chercheurs. Ce phénomène est indésirable puisque le  $Gd_2O_3$  est à l'origine de fissures internes et de porosités [[Pagano Jr., 2008](#)].

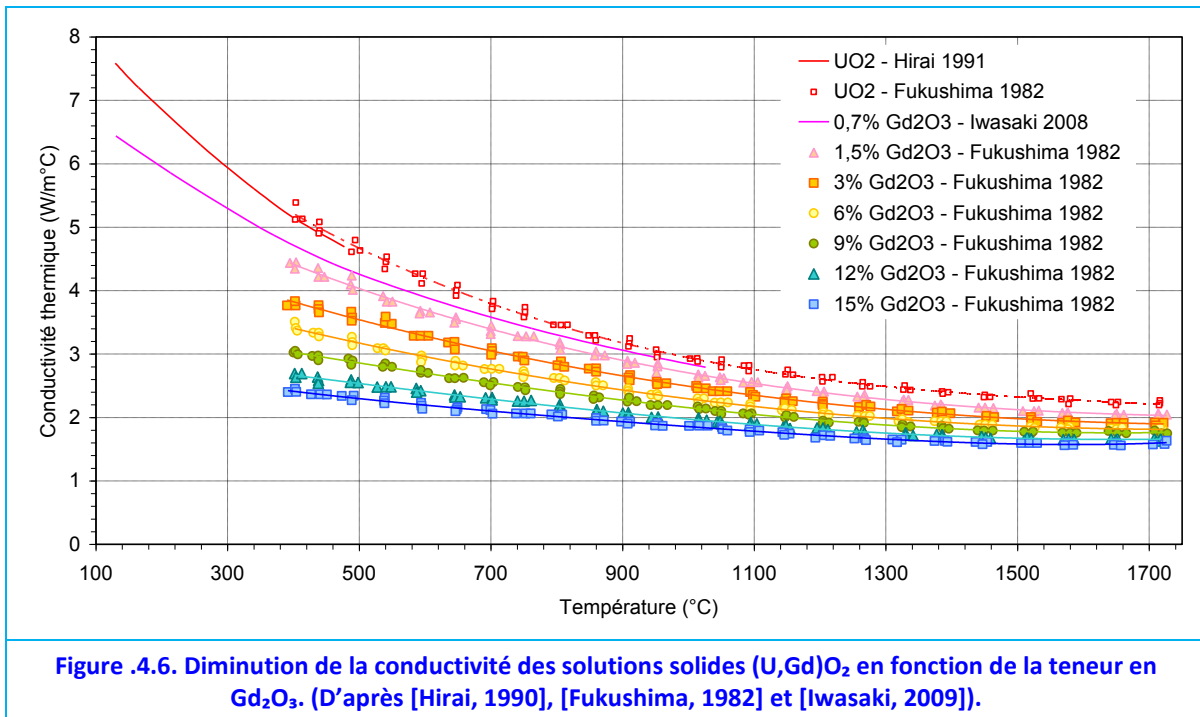
D'autre part, la diffusion thermique et la densité des pastilles dopées en Gd changent par rapport à l' $UO_2$  standard [[Minato, 2001](#)]. Plusieurs chercheurs ont essayé d'expliquer ces phénomènes importants pour le développement et la conception de ce type de combustible. Depuis les années 80 plusieurs concepts théoriques ont donc vu le jour ; malgré les efforts pour maîtriser la fabrication, le sujet se prête encore au débat et certaines questions restent sans consensus. Quelques éléments seront présentés au du [Chapitre 2](#). Pour plus d'information sur le comportement sous irradiation de ce type de combustible voir [[Delorme, 2013](#)].

<sup>28</sup> Car étant donné la grande magnitude de la section efficace ( $\Sigma_t$ ), la probabilité qu'un neutron bouge sur une distance  $dx$  sans aucune interaction,  $e^{-\Sigma_t \cdot x}$ , devient très faible (cf. §. Chapitre 3)

#### .4.2.1.3. Conception du Crayon Gd

Un aspect matériau très important des solutions solides (U,Gd)O<sub>2</sub> est que la conductivité thermique de l'oxyde décroît avec l'ajout de gadolinium en fonction de la température. Les données expérimentales de plusieurs chercheurs sont présentées sur la [Figure .4.6](#) pour des teneurs jusqu'à 15% m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Toutefois la conductivité thermique dépend non seulement de la composition, mais également de la structure des grains ainsi que de la taille et de la distribution des pores, [\[Ho, 1986\]](#). Aussi elle dépend de la quantité d'U<sup>5+</sup> et U<sup>6+</sup> présente dans le sous réseau cationique. Ces cations seraient créés par un ou plusieurs mécanismes de compensations de charge du fait de la présence de Gd<sup>3+</sup> [\[Ho, 1986\]](#).

D'autre part, les dernières études réalisées au CEA montrent que le RIM<sup>29</sup> se développe plus rapidement dans ce type de pastilles [\[Delorme, 2012\]](#) ce qui contribuerait d'avantage à la dégradation de la conductivité thermique.



#### .4.2.1.4. Pénalités Dues à la Conductivité Thermique

La drastique réduction de la conductivité thermique des solutions solides (U,Gd)O<sub>2</sub> oblige à une réduction de l'enrichissement en U<sup>235</sup>. Ceci est fait dans le but de réduire la génération de puissance à l'intérieur de la pastille et de faire ainsi baisser la température centrale des pastilles dopées. De cette façon, le fonctionnement des crayons dopés en Gd est compris dans les limites du crayon dimensionnant pour la sûreté.

Ceci impose des pénalités neutroniques importantes sur la longueur du cycle ( $\Pi_L$ ) qui s'ajoutent à celles dues à la présence de Gd. Ces pénalités dues à l'enrichissement peuvent être estimées en première approximation comme :

$$\Pi_L^U = 1 - \frac{NCD \times \xi_D + (NC - NCD) \times \xi}{NC \times \xi} \quad \text{Équation .4.6}$$

<sup>29</sup> Zone de restructuration en périphérie de pastille.



Avec,

- NC le nombre de crayons total (265 pour l'EPR™),  
 $\xi$  l'enrichissement des crayons standards (4.9%  $U^{235}$  pour l'EPR™),  
 NCD le nombre de crayons détimbrés (à enrichissement en  $U^{235}$  réduit),  
 $\xi_D$  l'enrichissement en  $U^{235}$  des crayons détimbrés.

Ainsi, pour des assemblages à 12 crayons dopés et un enrichissement de 2.5%  $U^{235}$ , la pénalité sur la longueur de cycle, uniquement imputable au détimbrage, représente environ 2.5% de la longueur de cycle (soit 13 JEPP<sup>30</sup> pour un cycle de 18 mois<sup>31</sup>) ; à cela faut ajouter les pénalités du terme  $\Pi_M$ .

## .4.2.2. Inclusions Hétérogènes

Pour diminuer la pénalité due à la faible conductivité thermique des solutions solides, le gadolinium peut aussi être distribué dans les pastilles de combustible nucléaire sous forme de macromasses, ou encore y être présent selon une distribution radiale spécifique [Gosset, 2006].

### .4.2.2.1. Le Concept Macromasse

Le CEA a mené dès les années 70 des études sur le concept d'amas concentrés en gadolinium dans le but d'améliorer la conductivité thermique des pastilles dopées.

Une distribution du type macromasses de  $Gd_2O_3$ <sup>32</sup> dans une matrice d' $UO_2$ , telle que décrite par [Balestrieri, 1995] et [Asou, 1994], présente l'avantage d'une conductivité thermique plus élevée que celle obtenue avec une solution solide  $UO_2$ - $Gd_2O_3$  mentionnée ci-dessus, à quantité équivalente de Gd. La distribution du type « macromasses de  $Gd_2O_3$  », Figure .4.7, présente les propriétés d'un combustible à poison consommable de structure composite.

Le fait d'avoir des volumes empoisonnés plus petits améliore la thermique sans que la cinétique de consommation du poison soit fortement perturbée : au contraire, la concentration plus importante du Gd dans les macromasses permet une évolution du  $k_{inf}$  plus monotone. Ceci est dû à l'effet d'autoprotection<sup>33</sup> du poison et à l'usure des macromasses en « pelure d'oignon ».

Même si les pénalités neutroniques sont les mêmes que pour les solutions solides [Asou, 1994], la conductivité thermique est moins touchée (gain de 10% à 1000°C) ce qui permettrait éventuellement de conserver l'enrichissement [Iwasaki, 2009].

De plus, les macromasses de  $Gd_2O_3$  influent sur l'aptitude au frittage des pastilles et la microstructure de la matrice d' $UO_2$  [Balestrieri, 1995]. En particulier, une transformation de phase du  $Gd_2O_3$  de cubique à monoclinique est très importante (cf. Chapitre 2) car elle entraîne un changement du comportement thermique du matériau ; contrairement à sa forme allotropique cubique,  $Gd_2O_3$  monoclinique présente une dilatation thermique anisotrope. Cette anisotropie est source de fissuration dans les amas.

<sup>30</sup> JEPP : Jours Equivalent Pleine Puissance.

<sup>31</sup> Quelques 23 M€..

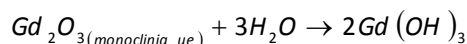
<sup>32</sup> Les conditions de frittage imposent que ces amas soient d'oxyde de gadolinium.

<sup>33</sup> Effet d'autoprotection : la vitesse de consommation des noyaux absorbants est moins importante ; la présence de noyaux absorbants voisins empêchant les neutrons de les atteindre.



Cependant, les macromasses de  $Gd_2O_3$  ont deux grands problèmes. Tout d'abord, la différence du coefficient de dilatation thermique par rapport à  $UO_2$ . Pendant le refroidissement suite au cofrittage, cette différence ( $\alpha_{UO_2} > \alpha_{Gd_2O_3}$ ), induit des fissurations radiales autour des macromasses dans la matrice combustible<sup>34</sup>.

L'autre grand problème a été découvert suite à des essais en autoclave, dans l'eau à une température de 350°C sous une pression de 155 bars. En effet, les pastilles de  $Gd_2O_3$  se délitent complètement pour former l'hydroxyde  $Gd(OH)_3$  de structure hexagonale, transformation qui s'accompagne d'un fort gonflement qui détruit les pastilles [Balestrieri, 1995] :



Équation .4.7

Ce même type d'essais, effectué sur des pastilles d' $UO_2$  avec des macromasses de  $Gd_2O_3$  (billes de  $Gd_2O_3$  de 360  $\mu m$ ), aboutit également à un délitage de la pastille d' $UO_2$  : le gonflement dû à la réaction des macromasses situées en surface engendre une fracturation complète de la pastille et, progressivement, une réaction de toutes les macromasses détruisant la pastille, Figure .4.8 [Guérin, 2004].

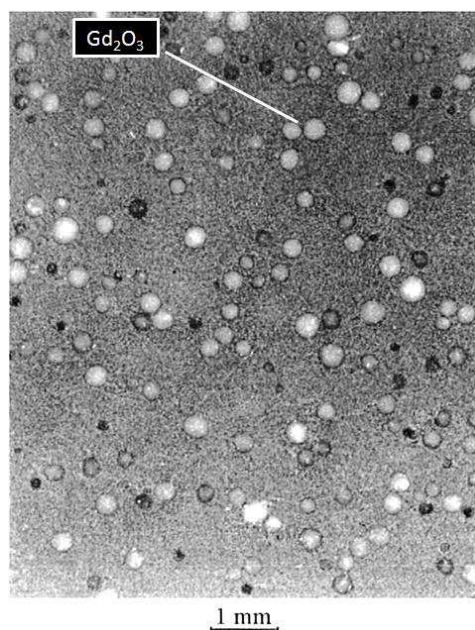


Figure .4.7. Aspect macroscopique d'une coupe de pastille composite  $UO_2 - Gd_2O_3$ .

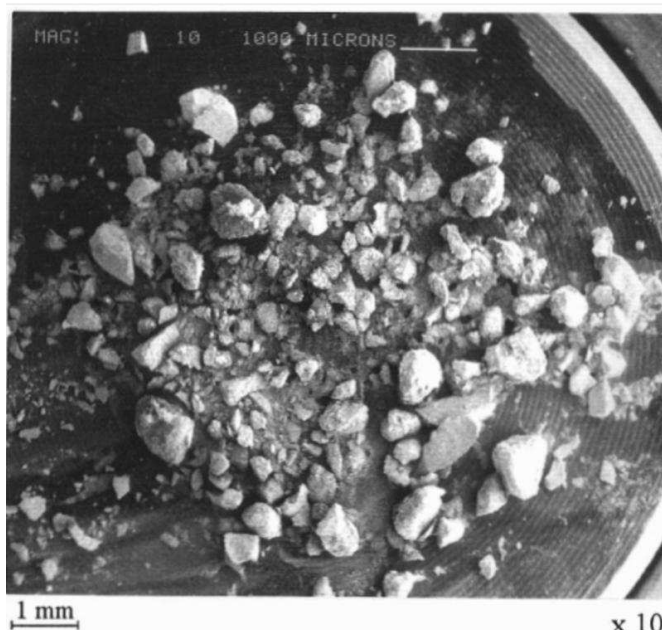


Figure .4.8. Pastille composite  $UO_2 - Gd_2O_3$  délitée suite au test en autoclave [Balestrieri, 1995].

Finalement, à cause de tous ces phénomènes pénalisants, l'utilisation de macromasses de  $Gd_2O_3$  ne présente pas suffisamment d'avantages par rapport aux solutions solides de  $(U,Gd)O_2$ . Ainsi le concept fut abandonné<sup>35</sup>.

<sup>34</sup> Problème qui peut être résolu en conservant un jeu entre la macromasse et la matrice.

<sup>35</sup> [Balestrieri, 1995] a proposé donc d'utiliser des macromasses d'un autre composé insoluble dans l'eau et à forte teneur en Gd : l'orthoaluminate de gadolinium  $-AlGdO_3-$  avec 78% de  $Gd_2O_3$ . Cependant ce composé présente une température de fusion relativement basse : aux environs de 1720°C – 1750°C, [Lakiza, 2006].

#### **.4.2.2.2. Distributions Radiales**

Plusieurs variantes de distribution radiale de gadolinium dans des pastilles de combustible, en association ou non avec d'autres poisons consommables, ont déjà été proposées à l'étranger, notamment dans des brevets.

Ainsi, [Alsop, 1987] décrit l'utilisation, dans des pastilles pour crayon de combustible nucléaire, d'un mélange hybride de  $Gd_2O_3$  (de 1 à 20 % massique) et de particules de carbure de bore.

[Radford, 1986] propose quant à lui des pastilles de combustible nucléaire comprenant un cœur en matériau fissile, par exemple en oxyde d'uranium, enrobé d'une première couche comprenant principalement du bore, éventuellement en association avec d'autres poisons consommables, et d'une seconde couche de matériau hydrophobe formée principalement de niobium.

[Iskenderian, 1964] met en œuvre pour sa part, une couche de cadmium, gadolinium ou samarium en surface de plaques d' $UO_2$  (type MTR<sup>36</sup>).

Egalement, [Santucci, 1987] propose la mise en œuvre, dans quelques crayons de l'assemblage, de pastilles présentant un empoisonnement radial suivant différentes variantes de distribution, de manière à minimiser la quantité de poison neutronique nécessaire au contrôle de la réactivité. Il décrit plus particulièrement des pastilles comportant, soit au niveau de leur zone intérieure, soit au niveau de leur zone extérieure, un mélange homogène de gadolinium et d'uranium enrichi.

De même, [Popa, 1987], propose des pastilles présentant une partie intérieure cylindrique comprenant de 4 à 8 % massique en  $Gd_2O_3$  mélangé avec de l'uranium naturel ou appauvri, et une partie extérieure annulaire formée d' $UO_2$  enrichi en  $U^{235}$ .

Il y a aussi des concepts de gainage empoisonnés avec d'autres éléments, notamment l'erbium [Brachet, 2009].

Comme il a été déjà dit, dans l'ensemble des variantes de mise en œuvre l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  n'excède pas 20% du mélange d' $UO_2$  et de  $Gd_2O_3$ , ou bien utilisent du  $Gd_2O_3$  sans combinaison chimique avec l' $UO_2$ . Toutes ces formes d'inclusion deviennent des phases connues du système U-Gd-O :  $UO_2$ , solutions solides  $(U,Gd)O_2$  et  $Gd_2O_3$  (cf. Chapitre 2).

## **.5. Besoin Industriel d'Absorbants Performants**

Bien que les techniques actuelles de contrôle de la réactivité soient satisfaisantes, l'évolution des exigences sur les systèmes de contrôle augmente et oblige à revoir les méthodes d'apport d'antiréactivité.

### **.5.1. Cadre : Réduction du Bore et Besoin Accru d'Antiréactivité**

Dans un contexte d'augmentation de l'enrichissement en  $U^{235}$  des combustibles de 4.5% à 4.9%, le sujet du contrôle de la réactivité revient à l'ordre du jour. Cette augmentation suit le passage d'une gestion de cœur par  $\frac{1}{3}$  (parc nucléaire actuel) à  $\frac{1}{4}$  (futur parc EPR) tout en conservant la durée des campagnes d'irradiation de 18 mois.

<sup>36</sup> Materials Testing Reactor (type de réacteur de recherche).

Jusqu'à présent l'utilisation d'acide borique est la technique de référence pour le pilotage de la réactivité. Cependant, comme cela a été montré, dans ce contexte l'utilisation du bore atteint ses limites techniques (solubilité maximale atteinte, coefficient de température modérateur dégradé, contrôle du pH et de la radioactivation difficiles, §.3.2.2.2) et l'utilisation simultanée de poisons consommables s'impose, notamment sous forme de pastilles homogènes (U,Gd)O<sub>2</sub> à 8% m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, §.4.2.1. Ces pastilles présentent une conductivité thermique dégradée et ainsi, un détimbrage en U<sup>235</sup> est nécessaire. Cette solution comporte des pénalités économiques, §.3.3.2.2.

De plus, suite à l'évolution de la législation européenne<sup>37</sup>, EDF souhaite limiter l'usage du bore dans ses réacteurs REP. Cette limitation vise à réduire la production d'effluents liquides de tritium.

C'est pourquoi un programme de recherche a été initié dans le cadre du projet ICOMB (Innovation COMBustible), projet tripartite entre le CEA, EDF et AREVA. L'objectif de ce projet est de « *rechercher, puis de développer des innovations de combustibles des réacteurs à eau légère (REL) de générations III et III+ et des moyens de contrôle de réactivité associés conduisant à une amélioration des performances et de la compétitivité* » [Durin, 2010].

## .5.2. Orientation des Etudes

Cette thèse, réalisée au sein du Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles (LLCC) du Département d'Etudes des Combustibles (DEC)<sup>38</sup>, se situe dans ce cadre de la réduction, voire suppression, du bore dans les REP du parc français et des réacteurs futurs de type EPR. Elle s'intéresse plus particulièrement à l'innovation et au développement des combustibles dopés en gadolinium pour la maîtrise passive de la réactivité.

Afin que l'utilisation du gadolinium ne présente pas l'inconvénient d'une conductivité thermique dégradée, comme c'est le cas pour les pastilles (U,Gd)O<sub>2</sub> à faible teneur, le gadolinium doit être concentré « quelque part » dans le combustible, comme dans le concept des macromasses de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, comme il a été montré au §.4.2.2.1, ce matériau comporte beaucoup d'inconvénients.

En conséquence, une amélioration de l'utilisation du gadolinium ne peut pas se mener sans prendre en compte l'existence d'autres composés riches en gadolinium. C'est pourquoi cette thèse s'attachera à trouver des phases très riches en Gd du système U-Gd-O et à évaluer leur mise en œuvre dans les combustibles à base d'UO<sub>2</sub>.

Dans cette thèse on se fixe comme objectif final de proposer un mode d'incorporation du gadolinium permettant, au moins conceptuellement, son utilisation dans un REP qui conduise à une réduction des nécessités de bore et des pénalités associées à l'utilisation des solutions solides (U,Gd)O<sub>2</sub>.

<sup>37</sup> La directive européenne 2009/94/CE du 31/07/2009 inscrit l'acide borique au rang des substances biocides (annexe I de la directive 98/8/CE)

<sup>38</sup> LLCC, Bâtiment 352, CEA Cadarache, F-13108, Saint Paul lez Durance, France.

## .6. Résumé du chapitre 1

Les réacteurs nucléaires sont des dispositifs technologiques dans lesquels se produisent des réactions nucléaires de façon contrôlée (§.1). Dans un Réacteur à Eau sous Pression (REP) (§.2), l'intérêt de ces réactions nucléaires est de produire de la puissance thermique pour la transformer ensuite en énergie électrique.

La source de l'énergie produite dans un réacteur nucléaire est la réaction de fission induite (§.1.1.). Deux caractéristiques de la fission sont utilisées pour la production d'énergie : les 202,5 MeV libérés par réaction et les neutrons produits suite à une fission. Sans la première, on ne pourrait pas produire de l'énergie et sans la deuxième la réaction en chaîne ne serait pas viable.

Or, l'excès de neutrons conduit également à un **excès de réactivité** (§.1.4).

Actuellement les REP (§.2) du parc français utilisent du bore dissous dans l'eau du caloporteur pour aider à contrôler l'excès de réactivité (§.1.4). Cependant cela présente certains inconvénients d'où l'intérêt de trouver des voies innovantes de remplacement du bore.

Comme alternative, l'utilisation de poisons consommables est envisagée (§.3.3.2). L'efficacité d'un poison consommable est donnée par 3 aspects : la maîtrise du contrôle du  $K_{eff}$ , c'est à dire de la réactivité en fonction du taux de combustion ; l'enrichissement en  $U^{235}$  pour maintenir les températures centrales des pastilles à une valeur égale ou inférieure à celle du combustible standard ; la pénalité finale sur la durée du cycle. L'un des principaux éléments ciblés pour cette tâche est le gadolinium (§.3.3.2).

Jusqu'à présent, il y a une façon d'ajouter le  $Gd_2O_3$  dans les combustibles qui s'impose : La dilution dans les céramiques nucléaire (teneurs < 12% m en  $Gd_2O_3$ ) en tirant profit de la solubilité de  $Gd_2O_3$  dans  $UO_2$  (§.4.2.1). Typiquement un tiers des assemblages du réacteur est remplacé par des assemblages modifiés, avec quelques 8 à 16 crayons par assemblage empoisonné avec du  $Gd_2O_3$  à des teneurs comprises d'entre 3 et 8% m, repartis de manière homogène dans la pluralité des pastilles qui constituent ces crayons. La quantité exacte de crayons dépend de façon complexe de la stratégie de gestion du cycle. Cette méthode est largement répandue et qualifiée en fonctionnement industriel.

D'autres concepts ont été proposés, par exemple l'emploi de macromasses de  $Gd_2O_3$  dans une matrice d' $UO_2$  (§.4.2.2.1). Cette technique, qui est restée limitée à l'échelle du laboratoire, consistait à faire une dispersion de sphérules de  $Gd_2O_3$ , de taille maîtrisée, dans la matrice de combustible [Balestrieri, 1995]. Finalement, d'autres concepts de distributions hétérogènes peuvent être repérés dans des brevets mais leur application n'est pas rapportée.

L'utilisation des solutions solides présente différents problèmes et limitations, tandis que les autres concepts sont restés à l'échelle du laboratoire car ils ont montré des propriétés rédhibitoires pour une utilisation en réacteur.

Dans le cadre d'une augmentation de l'enrichissement en  $U^{235}$  des combustibles, cette thèse se fixe comme objectif de proposer un mode d'incorporation du gadolinium dans les céramiques d' $UO_2$  permettant, au moins conceptuellement, son utilisation dans un REP de type EPR™ qui conduise à une réduction des besoins en bore et de ses inconvénients associés (§.3.2.2.2).

## .7. Références du Chapitre 1

- Alsop. (1987, juin 9). [Patent] Nuclear Fuel Rod Containing A Hybrid Gadolinium Oxide, Boron Carbide Burnable Absorber.
- Areva Group. (2009). The Path of Greatest Certainty (brochure).
- ASN. (2013). Les Échelles De Classement Des Incidents et Accidents Nucléaires et des Événements en Radioprotection (p. 2). France: Autorité de Sécurité Nucléaire.
- Asou, & Porta, J. (1994). Etude paramétrique de Gadolinium en dispersion macromasses pour les réseaux Uranium [rapport interne CEA] (HO-0-6010-5360 No. NT DER/SIS 92-1026) (p. 48). Cadarache, France: CEA.
- Bailly, H., Menessier, D., & Prunier, C. (1996). Le Combustible Nucléaire Des Réacteurs A Eau Sous Pression Et Des Réacteurs A Neutrons Rapides - Conception Et Comportement. (Eyrolles.). Commissariat à l'Énergie Atomique.
- Balestrieri. (1995). Etude et optimisation du combustible à poison consommable de structure composite  $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$  (PhD Thesis). Institut National Des Sciences Appliquées De Lyon, Cadarache, France.
- Bebin, J. (1979). Réacteurs à Eau Ordinaire Sous Pression: Description technologique. Techniques de l'Ingénieur, Génie nucléaire, B 3 100.
- Blanpain, P., Garnier, C., Imbert, P., & Salaun, H. (2011). Thermomécanique du combustible des réacteurs à eau sous pression. Techniques de l'Ingénieur, Génie nucléaire, BN 3 060.
- Boiron, P. (1985). Réacteurs à Eau Ordinaire Pressurisée. Techniques de l'Ingénieur, Génie nucléaire, BN 3 100.
- Brachet, Olier, Urvoy, Vandenbergh, & Chabert. (2009). Addition of Erbium as a Neutronic Burnable Poison in Zirconium Base Nuclear Fuel Cladding Tube. Présenté à Top Fuel 2009.
- Chadwick, M. B., & Herman, M. (2011). ENDF/B-VII.1 Nuclear Data for Science and Technology: Cross Sections, Covariances, Fission Product Yields and Decay Data. Nuclear Data Sheets, 112(12), 2887-2996.
- Delorme, R. (2013, novembre). Comportement du combustible  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$  en irradiation: Effet du gadolinium sur l'évolution microstructurale et le comportement des gaz de fission [en diffusion restreinte] (PhD Thesis). Université de Caen Basse-Normandie, Cadarache, France.
- Delorme, R., Valot, C., Fayette, L., & Pujol, X. (2012). Study Of Fission Gas Behaviour And Fuel restructuring In Irradiated  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$  Fuel. Proceeding of TopFuel 2012, Manchester, United Kingdom.
- Diop, C. M. (2006). Physique des réacteurs - Les bases de la physique nucléaire. Techniques de l'Ingénieur, Génie nucléaire, BN 3 010.
- DOE. (2008). Fundamentals Handbook Nuclear Physics and Reactor Theory. DOE-HDBK-1019/2-93 (Vol. 1-2, Vol. 2).
- Duderstadt, J., & Hamilton, L. (1976). Nuclear Reactor Analysis. New York: Wiley.
- Durin, M., Berbey, P., & Guesdon, B. (2010). Préparation Du Futur - GGP Innovations REL - Accord Tripartite CEA - EDF- AREVA [rapport interne CEA] ( No. CEA). Cadarache, France.
- Fiorini, Gautier, & Bergamaschi. (1999). Feasibility Studies of a Soluble Boron-Free 900-MW(electric) PWR, Safety Systems: Consequences of the Partial or Total Elimination of Soluble Boron on Plant Safety and Plant Systems Architecture. Nuclear Technology, 127(3), 239.
- François, B., Ledac, A., Michel, J., & Guibert, M. (1984, mai 25). [Patent] Process For The Manufacture Of Nuclear Fuel Pellets Containing A Temporary Neutron Absorbent. France.
- Fukushima, S., Ohmichi, T., Maeda, A., & Watanabe, H. (1982). The effect of gadolinium content on the thermal conductivity of near-stoichiometric  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$  solid solutions. Journal of Nuclear Materials, 105(2-3), 201-210.
- Garner, G. L., Mensah, I. Q., & Mardon, J. P. (2006). Performance of alloy M5 cladding and structure at burnups at beyond the current licensing limit in U.S. reactors. TopFuel 2006 - Salamanca, Spain, European Nuclear Society (ENS), Technical Session, 173-177.
- Gosset, & Herter. (2006). Matériaux absorbants neutroniques pour le pilotage des réacteurs. Techniques de l'Ingénieur (Vol. BN 3 720).
- Guérin, Y., & Henckes, J. (2008). Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium. Techniques de l'Ingénieur, Génie nucléaire, BN 3 620.
- Guérin, Y., & Pontet-Daumas, S. (2004). Connaissances sur les crayons  $\text{UO}_2$  gadoliniés [rapport interne CEA] ( No. NT-SESC-04-03) (p. 49). Cadarache: CEA.
- Herer, C., & Gallori, D. (1999). Thermohydraulique des réacteurs à eau sous pression. Techniques de l'Ingénieur, Génie nucléaire, BN 3 050.
- Hess, D. C. J. (1948). The Isotopic Constitution of Europium, Gadolinium, and Terbium. Physical Review, Vol: 74.
- Hirai, M. (1990). Thermal diffusivity of  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  pellets. Journal of Nuclear Materials, 173(3), 247-254.
- Ho, S.-M., & Radford, K. C. (1986). Structural chemistry in the  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  systems. Nuclear Technology, 73, 350-360.
- Iskenderian. (1964, février 25). [Patent] Reactor Having Fuel Element Coated With Burnable Poison.
- Iwasaki, K., Matsui, T., Yanai, K., Yuda, R., Nagasaki, T., Yokoyama, N., Tokura, I., et al. (2009). Effect of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  Dispersion on the Thermal Conductivity of  $\text{UO}_2$ . Journal of Nuclear Science and Technology, 46(7), 673-676.
- De Laeter, J. R., Böhlke, J. K., De Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H. S., Rosman, K. J. R., & Taylor, P. D. P. (2003). Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 75(6), 683-799.
- Lakiza, S., Fabrichnaya, O., Wang, C., Zinkevich, M., & Aldinger, F. (2006). Phase diagram of the  $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  system. Journal of the European Ceramic Society, 26(3), 233-246.
- Leland, W. (1950). The Isotopic Constitution of Scandium, Gadolinium, Dysprosium, Holmium, Erbium, and Ytterbium. Physical Review, 77(5), 634-640.
- Loi n°1488. (2010, décembre 7). Loi portant sur la nouvelle organisation du marché de l'électricité.
- Marsault. (2009). REP sans BORE - Etudes CEA [Présentation Interne CEA]. Cadarache, France.
- Minato, K., Shiratori, T., Serizawa, H., Hayashi, K., Une, K., Nogita, K., Hirai, M., et al. (2001). Thermal conductivities of irradiated  $\text{UO}_2$  and  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ . Journal of Nuclear Materials, 288(1), 57-65.
- Mourlevat, J. L. (2005). Instrumentation interne des réacteurs. Techniques de l'Ingénieur, Génie nucléaire, BN 3 452.
- Nordmann, F., & Pinard Legry, G. (2005). Chimie de l'eau et corrosion dans les REP. Techniques de l'Ingénieur, Génie nucléaire, BN 3 750.



- Pagano Jr., L., Valença, G. P., Silva, S. L., Cláudio, A. E. L., Ivashita, F. F., Barco, R., de Medeiros, S. N., et al. (2008). Mössbauer study and structural characterization of  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  sintered compounds. *Journal of Nuclear Materials*, 378(1), 25 - 29.
- Pieck, D., Delorme, R., & Politello, J. (2013). Fission Products Profiles Measurements and Calculus in Gadolinium Doped Nuclear Fuel. Transactions of the American Nuclear Society - 2013 Annual Meeting, Atlanta, Georgia, US, Advanced Modeling and Simulation in Reactor Physics—I, 108(1), 789 - 791.
- Popa, F. D. (1987, juillet 7). [Patent] Nuclear fuel pellet containing gadolinia.
- Py, J. P., & Yvon, M. (2007). Réacteurs à Eau Ordinaire sous Pression: le Projet EPR. *Techniques de l'Ingénieur, Génie nucléaire*, BN 3 102.
- Radford, K. C. [us], & Parks, B. H. [us]. (1986, mai 6). [Patent] Burnable Absorber Coated Nuclear Fuel.
- Santucci, J. [us]. (1987, mai 26). [Patent] Reactivity Control Of Nuclear Fuel Pellets By Volumetric Redistribution Of Fissile, Fertile And Burnable Poison Material.
- Secker, J. R., & Brown, J. A. (1994). Westinghouse PWR Burnable Absorber Evolution and Usage. *Burnable Poison Optimization, Design, and Analysis* (Vol. Burnable Poison Optimization, Design, and Analysis, p. 733). American Nuclear Society.
- Secker, J. R., & Brown, J. A. (2010). Westinghouse PWR Burnable Absorber Evolution and Usage. *ANS Winter Meeting 2010, Burnable Poison Optimization, Design, and Analysis*, (Las Vegas, Nevada).
- Song, K. W., Sik Kim, K., Ho Yang, J., Won Kang, K., & Ho Jung, Y. (2001). A mechanism for the sintered density decrease of  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  pellets under an oxidizing atmosphere. *Journal of Nuclear Materials*, 288(2-3), 92 - 99.
- U.S. NRC. (2002, mars). Improvements Resulting From Davis-Besse Incident. Nuclear Regulatory Commission.
- U.S. NRC. (2004, 09). NRC Issues Preliminary Risk Analysis Of The Combined Safety Issues At Davis-Besse (No. 04-117). Nuclear Regulatory Commission.
- U.S. NRC. (2005, avril). EA-05-071 - Davis-Besse (FirstEnergy Nuclear Operating Company). Nuclear Regulatory Commission.
- U.S. NRC. (2008, août). Davis-Besse Reactor Pressure Vessel Head Degradation. Nuclear Regulatory Commission, NUREG/BR-0353, Rev 1.



# Sommaire du Chapitre 2

<b>CHAPITRE 2 – LES MATERIAUX</b>	<b>52</b>
1. CAHIER DES CHARGES POUR L'INCORPORATION DU Gd DANS LE COMBUSTIBLE	52
2. REVUE : LE DIAGRAMME DE PHASES U-Gd-O	53
2.1. Oxydes d'Uranium — $UO_x$	53
2.1.1. $L'UO_2$	54
2.1.2. $L'U_3O_8$	55
2.1.2.1. $\alpha-U_3O_8$	55
2.1.2.2. $\beta-U_3O_8$	56
2.2. Oxydes de Gadolinium — $Gd_xO_y$	56
2.2.1. Le Sesquioxyde — $Gd_2O_3$	56
2.2.2. Oxydes Métastables — $GdO$ et $GdO_2$	60
2.3. Solution Solide — $(U,Gd)O_2$	60
2.4. Oxydes Supérieurs de Solutions Solides	60
2.5. La Phase Delta — $Gd_6UO_{12}$	61
2.6. Fortes Teneurs	62
2.7. Synthèse	64
3. ETUDE DE COMPATIBILITE DE LA PHASE $\Delta-Gd_6UO_{12}$ DANS $L'UO_2$	64
3.1. Motivations	64
3.2. Préparation de l'Echantillon	65
3.2.1. Méthode expérimentale	66
3.2.2. Caractérisations	66
3.2.2.1. Microscopie	66
3.2.2.2. DRX	67
3.3. Compatibilité avec Conditions de Frittage de $L'UO_2$	69
3.3.1. Méthode Expérimentale	69
3.3.2. Résultats	70
3.3.2.1. MEB	70
3.3.2.2. Analyse EDS	72
3.3.2.3. DRX	74
3.3.3. Discussion	74
3.4. Synthèse	75
4. RECHERCHE D'AUTRES PHASES DANS LE DIAGRAMME U-Gd-O	76
4.1. Motivations	76
4.2. Préparation des Echantillons	76
4.2.1. Choix des Teneurs Etudiées	76
4.2.2. Préparation des Echantillons	76
4.3. Détermination des Compositions Globales de Chaque Echantillon	77
4.3.1. Présence d'Impuretés	78
4.3.2. Détermination des Teneurs	79
4.3.3. Densités Obtenues	80
4.4. Caractérisations des Fabrications	81
4.4.1. Echantillon 56.54% $m$ $Gd_2O_3$ (LOT A)	82
4.4.1.1. Amas de porosité et Zones Biphasesées	82
4.4.1.2. Zones de fissuration	88
4.4.2. Echantillon 65.78% $m$ $Gd_2O_3$ (LOT B)	91
4.4.3. Echantillon 66.96% $m$ $Gd_2O_3$ (LOT C)	93
4.4.3.1. DRX des Lots Biphasesés	95
4.4.4. Echantillon 79.83% $m$ $Gd_2O_3$ (LOT D)	95
4.4.4.1. Grains C2/F2	96
4.4.4.2. Grains biphasesés, type D, $Gd/M = 0.72$	97
4.4.5. Echantillon 79.83% $m$ $Gd_2O_3$ (LOT E)	99
4.4.6. Echantillon 81.97% $m$ $Gd_2O_3$ (LOT F)	101
4.4.7. Echantillon 100% $m$ $Gd_2O_3$ (LOT G)	104
4.4.8. Synthèse	105
4.5. Etude du Diagramme de Phases avec Couples d'Interdiffusion	109
4.5.1. Etudes Précédentes	109
4.5.2. Couples Etudiés	111
4.5.3. Méthode Expérimentale	112
4.5.4. Résultats	113
4.5.4.1. L'interface $UO_2$ - C2	113
4.5.4.2. Interface $UO_2$ - C2/C1	116
4.5.4.3. L'interface C2-C1	117
4.5.4.4. L'interface C1- $mGd_2O_3$	118
4.5.5. Synthèse des Couples d'Interdiffusion	121
4.6. Synthèse et Proposition d'un Diagramme de Phases	122
5. CONCLUSIONS	123
6. RESUME DU CHAPITRE 2	123
7. REFERENCES DU CHAPITRE 2	124



# Chapitre 2 – Les Matériaux

*A la fin du chapitre 1, le besoin d'un nouveau mode d'incorporation du gadolinium dans le combustible a été présenté.*

*Ce chapitre vise à apporter une solution à ce problème par l'exploration du diagramme de phases U-Gd-O. Après avoir identifié les phases connues dans la littérature, le travail expérimental montrera l'existence de nouvelles phases non identifiées dont les domaines d'existence seront précisés avec des couples d'interdiffusion. La phase C1 sera choisie pour les études de neutronique ultérieures.*

## .1. Cahier des Charges pour l'Incorporation du Gd dans le Combustible

Les propriétés matérielles des céramiques nucléaires  $\text{UO}_2$  dopées en gadolinium ne doivent pas présenter d'écarts importants par rapport aux caractéristiques matérielles du combustible standard d' $\text{UO}_2$  [Hesketh, 2009].

Ainsi, on s'intéressera à rechercher un matériau oxyde du système  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ . Si l'on considère les 3 états d'oxydation de l'uranium (4+, 5+ et 6+), alors il est plus correct de parler du système  $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ . Dorénavant, quand on parlera du système ou diagramme de phases U-Gd-O on fera seulement référence à l'ensemble des oxydes ayant la possibilité d'être formés.

Comme présenté lors du [Chapitre 1](#), les matériaux à faible teneur en gadolinium sont déjà utilisés pour la fabrication de pastilles d' $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ . Cependant leurs performances sont limitées par leur faible conductivité thermique<sup>39</sup>.

Pour améliorer le problème thermique, une solution consiste à utiliser du gadolinium concentré sous forme de macromasses de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  dans une matrice d' $\text{UO}_2$ . Cependant, le  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  de structure monoclinique ne convient pas, principalement pour deux raisons : il réagit avec l'eau<sup>40</sup> et il est source de fissures dans la matrice du fait de son coefficient de

<sup>39</sup> Et par le besoin d'être employés sous forme de pastilles homogènes pour obtenir une cinétique de consommation adaptée (grâce aux effets d'autoprotection).

<sup>40</sup> Le composé m- $\text{Gd}_2\text{O}_3$  se transforme en hydroxyde de gadolinium, comportant un important gonflement qui détruit la pastille. De plus,  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  est soluble dans l'eau.

dilatation supérieur à celui de l' $\text{UO}_2$ .

Tout cela nous amène à rechercher un nouveau matériau avec une forte teneur en Gd (pour réduire les effets sur le transfert de chaleur) du système U-Gd-O (compatible avec  $\text{UO}_2$ ), différent de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  monoclinique.

Il est prévisible que ce matériau devra être cofritté avec l' $\text{UO}_2$  à un moment donné du procédé de fabrication. Ceci implique une phase qui soit thermodynamiquement stable sous les conditions de fabrication industrielles du combustible  $\text{UO}_2$ , à savoir un frittage à  $1700^\circ\text{C}$  pendant 4h sous une atmosphère d'Ar  $\text{H}_2$  5%.

Dans la suite nous allons explorer le diagramme de phases U-Gd-O pour trouver une phase qui vérifie ces contraintes :

- Forte teneur en gadolinium,
- Compatibilité avec les conditions de frittage de l' $\text{UO}_2$ .

## .2. Revue : Le Diagramme de Phases U-Gd-O

La grande majorité des auteurs ont concentré leurs études sur le domaine de solution solide avec des teneurs inférieures à 15% en poids de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (%m  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ). Ce choix préférentiel pour les faibles teneurs est justifié car, à ce jour, l'utilisation industrielle du Gd dans les pastilles d' $\text{UO}_2$  se fait sous forme de solution solide d'(U,Gd) $\text{O}_2$  avec des teneurs autour de 10% atomique en Gd.

Le reste du diagramme de phases est encore assez mal connu ou bien n'a pas fait l'objet de publications. Dans la suite les principaux composés connus dans ce système sont présentés et décrits.

### .2.1. Oxydes d'Uranium — $\text{UO}_x$

L'uranium, avec ses trois états d'oxydation possibles,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{U}^{5+}$  et  $\text{U}^{6+}$ , forme plusieurs oxydes. Le plus connu est sans doute  $\text{UO}_2$ , matière avec laquelle sont faites les pastilles des combustibles nucléaires. Cependant, l' $\text{UO}_2$  a tendance à s'oxyder sous air pour donner suite à des oxydes supérieurs, telle  $\text{UO}_{2+x}$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  et finalement  $\text{UO}_3$ , [Figure .2.1](#). Ce système binaire a été largement étudié et la plupart des travaux actuels portent sur la modélisation thermodynamique.

Les principales caractéristiques des oxydes d'uranium sont résumées par [\[Allen, 1995\]](#), [Tableau .2.1](#).

**Tableau .2.1. Principales caractéristiques des oxydes d'uranium, d'après [Allen, 1995].**

Phase	O/U (at.)	Structure	
$\text{UO}_2$	2.00	Fluorine	Cubique
$\text{UO}_{2+x}$	2.00→2.25	Fluorine	Cubique
$\alpha\text{-U}_4\text{O}_9$	2.45→2.25	Fluorine	Rhomboédrique
$\beta\text{-U}_4\text{O}_9$	2.25	Fluorine	Cubique
$\gamma\text{-U}_4\text{O}_9$	2.25	Fluorine	Cubique
$\alpha\text{-U}_3\text{O}_7$	2.27→2.33	Fluorine	Quadratique
$\beta\text{-U}_3\text{O}_7$	2.33	Fluorine	Quadratique
$\gamma\text{-U}_3\text{O}_7$	2.31	Fluorine	Quadratique
$\delta\text{-U}_3\text{O}_7$	2.375	Fluorine	Monoclinique
$\gamma\text{-U}_2\text{O}_5$	2.50	Fluorine	Monoclinique
$\alpha\text{-U}_2\text{O}_5$	2.50	Lamellaire	Hexagonale

Phase	O/U (at.)	Structure	
$\beta\text{-U}_2\text{O}_5$	2.50	Lamellaire	Hexagonale
$\text{U}_2\text{O}_5$	2.50	Lamellaire	Orthorhombique
$\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$	2.660→2.667	Lamellaire	Orthorhombique
$\beta\text{-U}_3\text{O}_8$	2.67	Lamellaire	Orthorhombique
$\text{U}_{12}\text{O}_{35}$	2.92	Lamellaire	Orthorhombique
$\alpha\text{-UO}_3$	3.00	Lamellaire	Orthorhombique
$\beta\text{-UO}_3$	3.00	Lamellaire	Monoclinique
$\gamma\text{-UO}_3$	3.00		Quadratique
$\delta\text{-UO}_3$	3.00	Type $\text{ReO}_3$	Cubique
$\epsilon\text{-UO}_3$	3.00	Lamellaire	Triclinique
$\eta\text{-UO}_3$	3.00		Orthorhombique

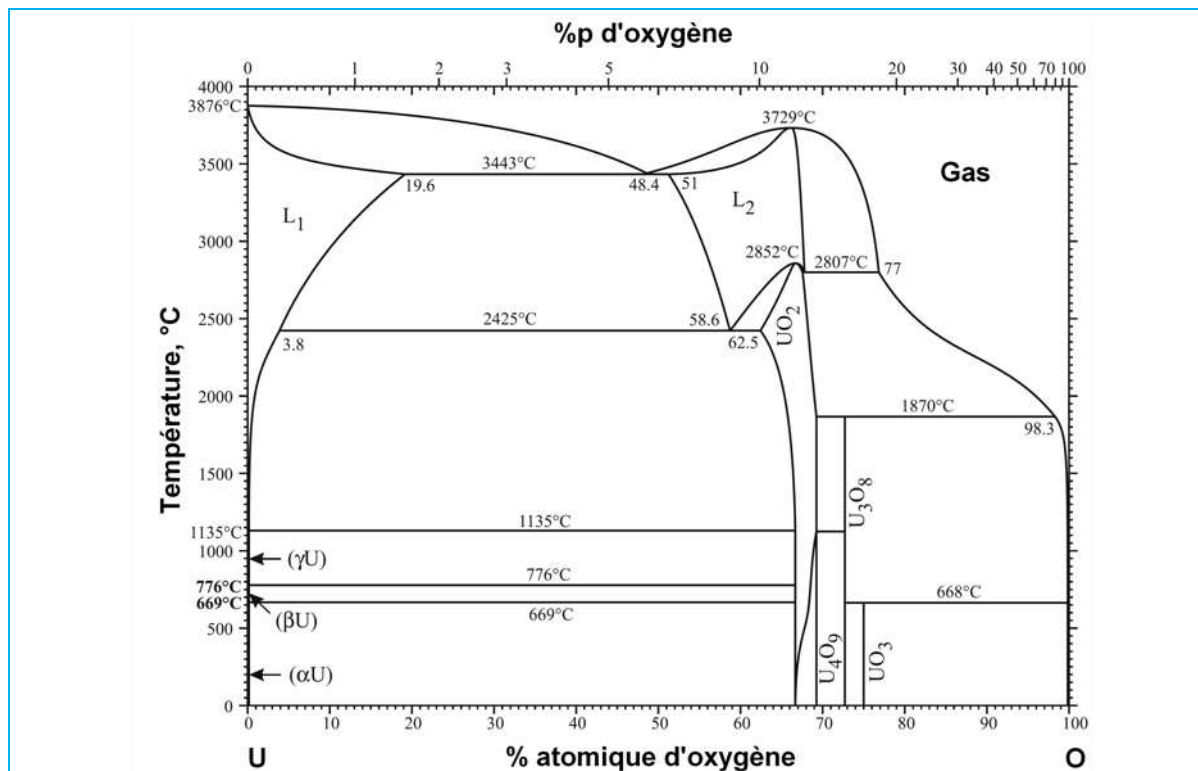


Figure .2.1. Le système U-O d'après [Okamoto, 2007]

Les deux oxydes employés dans cette thèse sont décrits dans la suite avec un peu plus de détails.

### .2.1.1. $\text{UO}_2$

Le dioxyde d'uranium est un oxyde de type fluorine avec une température de fusion de 2850°C [IAEA, 2006]. Sa structure cristallographique est cubique. Il est décrit dans le groupe d'espace #225 selon les tables internationales de cristallographie, ou  $f m \bar{3} m$  selon la classification de Patterson [Hahn, 2002]. Les cations d'uranium 4+ sont placés en position 4a (site octaédrique, [0,0,0]) tandis que les anions d'oxygène sont en position 8c (site tétraédrique,  $[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}]$ ). Son paramètre de maille est de 5.470 Å [Allen, 1995], Figure .2.2.

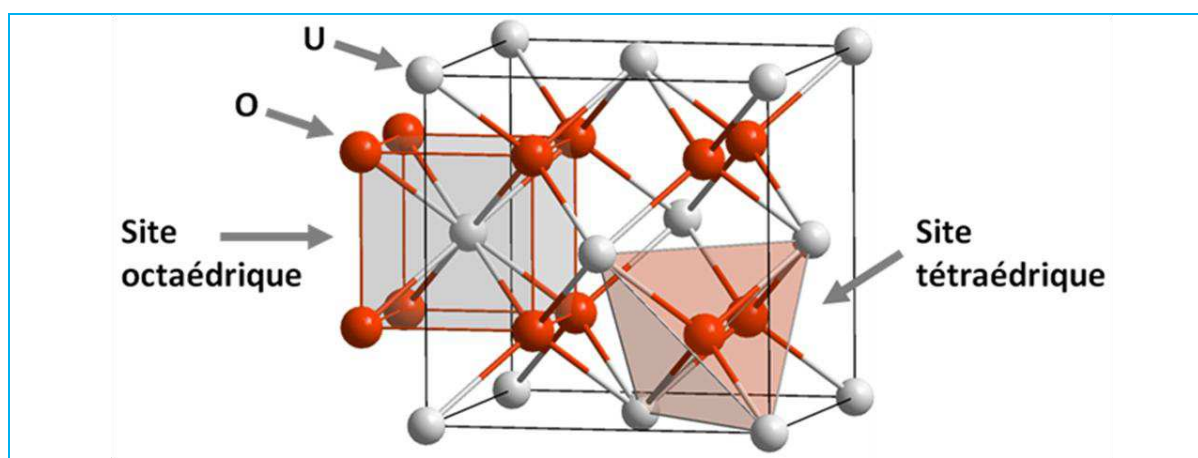


Figure .2.2. Structure cubique face centrée de l' $\text{UO}_2$ . En gris l'uranium ( $\text{U}^{4+}$ ) et en rouge l'oxygène ( $\text{O}_2^-$ )

### .2.1.2. $\text{U}_3\text{O}_8$

L'octaoxyde de triuranium,  $\text{U}_3\text{O}_8$ , se trouve sous deux formes cristallines lamellaires très similaires entre elles ; la forme  $\alpha$ - à température ambiante et la forme  $\beta$ - à haute température. Ces deux formes d' $\text{U}_3\text{O}_8$  ont une couleur vert foncé [Grenthe, 2011]. La charge nette de l'uranium est de +5.33. L' $\text{U}_3\text{O}_8$  peut être complètement réduit en  $\text{UO}_2$  à basses températures (<510°C) sous une atmosphère de  $\text{H}_2$  [Pijolat, 1997]. Inversement,  $\text{U}_3\text{O}_8$  peut être fabriqué par oxydation de poudres d' $\text{UO}_2$  sous air à partir de 300-350°C en passant par les intermédiaires  $\text{U}_4\text{O}_9$  et  $\beta\text{-U}_3\text{O}_7$  [Boase, 1977]. La conversion  $\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$  implique un changement de volume de l'ordre de +36%.

#### .2.1.2.1. $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$

Selon [Loopstra, 1964],  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  est orthorhombique (pseudo hexagonal), il appartient au groupe d'espace  $C 2 m m$  (#38). Ses paramètres de maille sont  $a = 6.716 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.960 \text{ \AA}$  et  $c = 4.147 \text{ \AA}$  et sa densité est de  $8.395 \text{ g cm}^{-3}$ . Le tableau .2.2 donne les positions des atomes dans la maille élémentaire proposées par Loopstra pour cet oxyde.

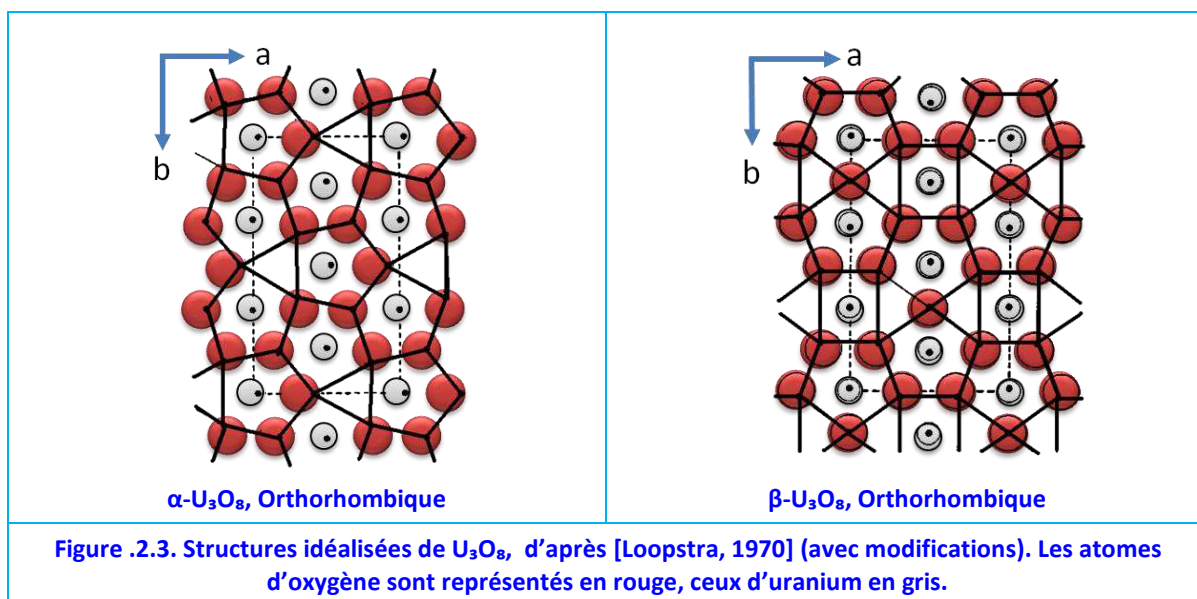
**Tableau .2.2. Positions des atomes dans le  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ , d'après [Loopstra, 1964]**

Atomes	X	Y	Z	Occupation
U-1	0	0	0.963	1
U-2	0	0.326	0	2
O-1	$\frac{1}{2}$	0	0.963	1
O-2	$\frac{1}{2}$	0.328	0	2
O-3	0	0	0.55	1
O-4	0	0.14	0.19	2
O-5	0	0.33	0.31	2

**Tableau .2.3. Positions des atomes dans le  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ , d'après [Loopstra, 1970]**

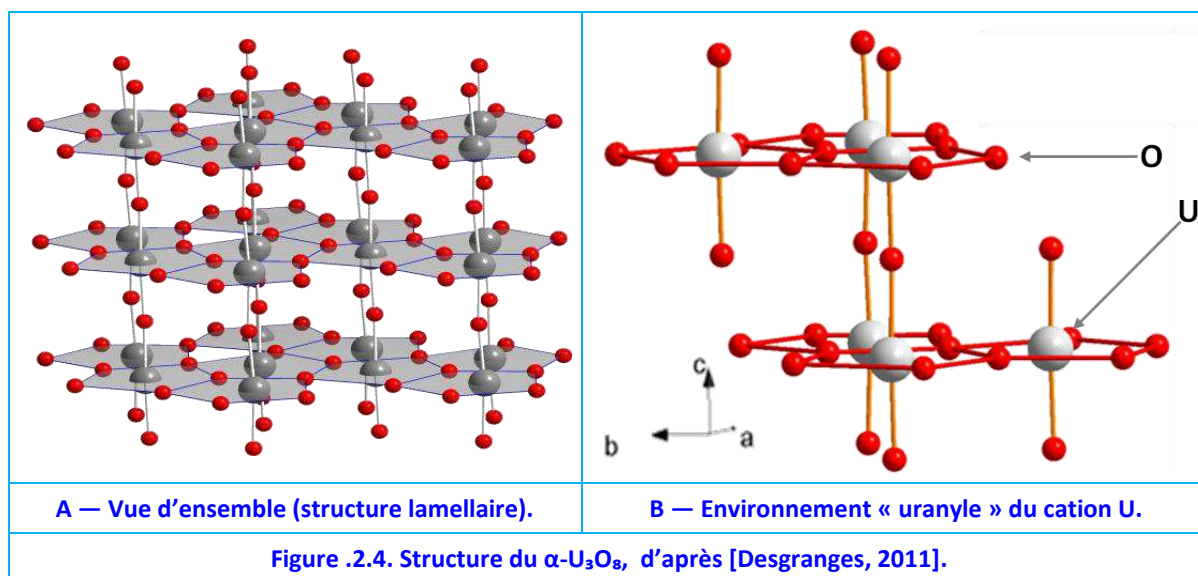
Atomes	X	Y	Z
U	0.3526	0	0
O-1	0.3609	0	$\frac{1}{2}$
O-2	0.7453	0	0
O-3	0.667	$\frac{1}{2}$	0

Tous les atomes d'uranium sont entourés de sept atomes d'oxygène formant des bipyramides pentagonales, Figure .2.4.A. Dans cette structure, l'environnement du cation est de type « uranyle », comme montré sur la Figure .2.4.B. C'est-à-dire, que cette structure présente un édifice covalent O-U-O ayant des liaisons U-O courtes sur l'axe vertical (c) de la figure. Le cation U est entouré sur le plan équatorial (a,b) d'atomes d'oxygène avec des liaisons ionocovalentes plus longues.



Le passage à la forme bêta commence à 208.5°C [Girdhar, 1968],  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  change sa structure rhomboédrique pour une de type hexagonale ( $P -6 2 m$  ;  $a = 6.812 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.142 \text{ \AA}$ ). Cette transformation permet de délocaliser les charges des cations de sorte que l'on ne

peut plus distinguer les cations  $U^{5+}$  des cations  $U^{6+}$  [Grenthe, 2011]. Finalement, [Allen, 1995] signale que le  $\alpha$ - $U_3O_8$  peut être vu comme une distorsion de  $UO_2$  avec un cisaillement selon le plan (111).



#### .2.1.2.2. $\beta$ - $U_3O_8$

$\beta$ - $U_3O_8$  se forme aux alentours de 358°C sous air [Loopstra, 1970]. Selon Loopstra,  $\beta$ - $U_3O_8$  est aussi de structure orthorhombique, il appartient au groupe d'espace  $C m c m$ . Ses paramètres de maille sont  $a = 7.069 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.445 \text{ \AA}$  et  $c = 8.303 \text{ \AA}$  [Loopstra, 1970] et sa densité  $8.326 \text{ g cm}^{-3}$ . Le modèle structural du  $\beta$ - $U_3O_8$  est présenté sur le Tableau .2.3. Dans cette phase les atomes d'uranium peuvent avoir deux types d'environnement, soit uranyle (bipyramide pentagonale) soit octaédrique distordu sur le plan (a,b) [Grenthe, 2011], Figure .2.4.B.

### .2.2. Oxydes de Gadolinium — $Gd_yO_x$

Le sesquioxyde,  $Gd_2O_3$ , serait l'unique oxyde stable reporté du système binaire Gd-O. Celui-ci peut se trouver sous trois formes : A (hexagonal), B (monoclinique) et C (cubique).

Les oxydes « métastables »,  $GdO$  [Kashaev, 1975] et  $GdO_2$  [Semiletov, 1974][Imamov, 1975] ont été obtenus sous forme de lames par évaporation de gadolinium sous vide (entre  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  Torr de pression) suivi par une condensation sur un substrat.

#### .2.2.1. Le Sesquioxyde — $Gd_2O_3$

$Gd_2O_3$  a été obtenu pour la première fois en 1880. Depuis, il a été utilisé dans un large domaine d'applications, en particulier en électronique. Ce sesquioxyde se présente sous trois formes cristallines différentes, identifiées en 1925 par Goldschmidt et ses collaborateurs [Goldschmidt, 1925] :

- une cubique BCC :  $C$ - $Gd_2O_3$ , observable à température ambiante (Figure .2.6.A),
- une monoclinique :  $m$ - $Gd_2O_3$  (aussi connue comme  $B$ - $Gd_2O_3$ ), qui peut être trouvée lors d'un traitement à haute température (Figure .2.6.B) et,
- une hexagonale :  $A$ - $Gd_2O_3$ , observée à haute pression et à haute température.

Il ressort des études expérimentales que le passage d'une phase à une autre dépend de la température et de la pression, Figure .2.5. La forme hexagonale, par exemple, apparaît

aux environs de 7 GPa à température ambiante. Selon [Kang, 2007] la température de fusion du sesquioxyde pur est de 2420°C et celle d'évaporation de 3900°C [Adachi, 1998].

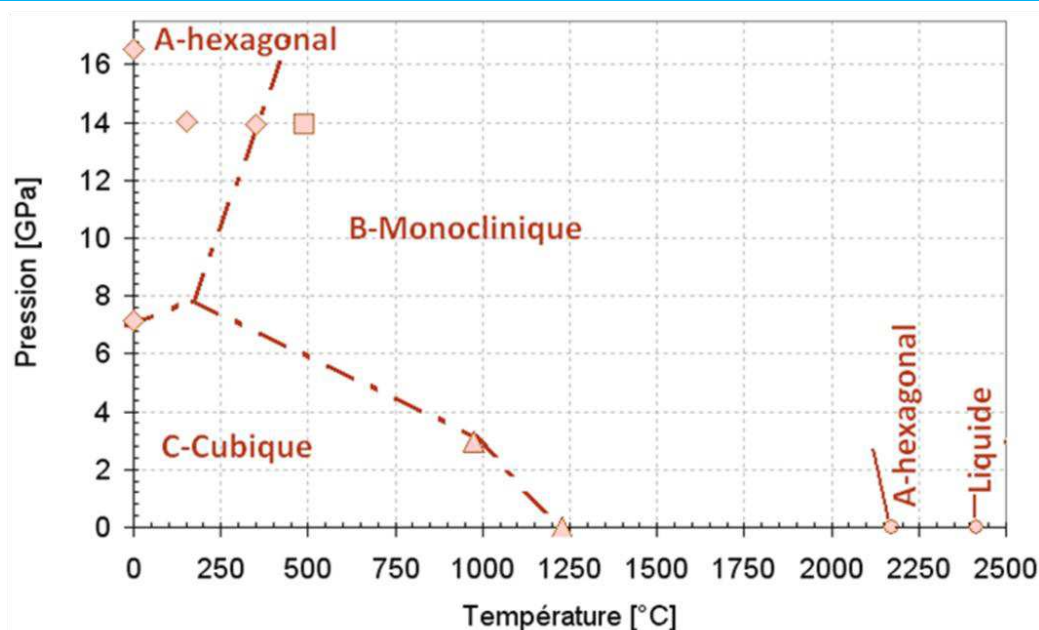


Figure 2.5. Domaines de stabilité des différentes formes cristallines du  $Gd_2O_3$ . D'après [Zhang, 2008] et [Zinkevich, 2007].

La forme cubique est thermodynamiquement la plus stable à température ambiante et à pression atmosphérique. La transformation de phase cubique - monoclinique ( $C \rightarrow B$ ) est polymorphique<sup>41</sup> de type reconstructive<sup>42</sup>. Le changement de phase de cubique à monoclinique dans le  $Gd_2O_3$  pur se produit entre 1260°C [Balestrieri, 1995] et 1425°C [Zinkevich, 2007]. Le  $\Delta H$  de cette transformation serait de  $+5.3 \pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  à 1288°C [Kolitsch, 1995].

Cette transformation est très importante car elle perturbe le frittage. En effet, la transformation de phase  $C \rightarrow B$  réduit la surface spécifique des poudres de 2.3 à 0.9 m<sup>2</sup>/g (après une calcination à 1350°C/30 min). Ainsi le frittage du  $Gd_2O_3$  pur est difficile. Les densités sont toujours inférieures à 95%DT, mais elles peuvent être améliorées<sup>43</sup>. La transformation s'étend jusqu'à 1400°C<sup>44</sup> et peut aussi être provoquée par l'application d'une pression.

Bien que la transformation soit réversible, la transformation inverse :  $B \rightarrow C$ , est cinétiquement très lente. C'est pourquoi la phase monoclinique peut aussi être trouvée en coexistence avec la phase cubique à température ambiante.

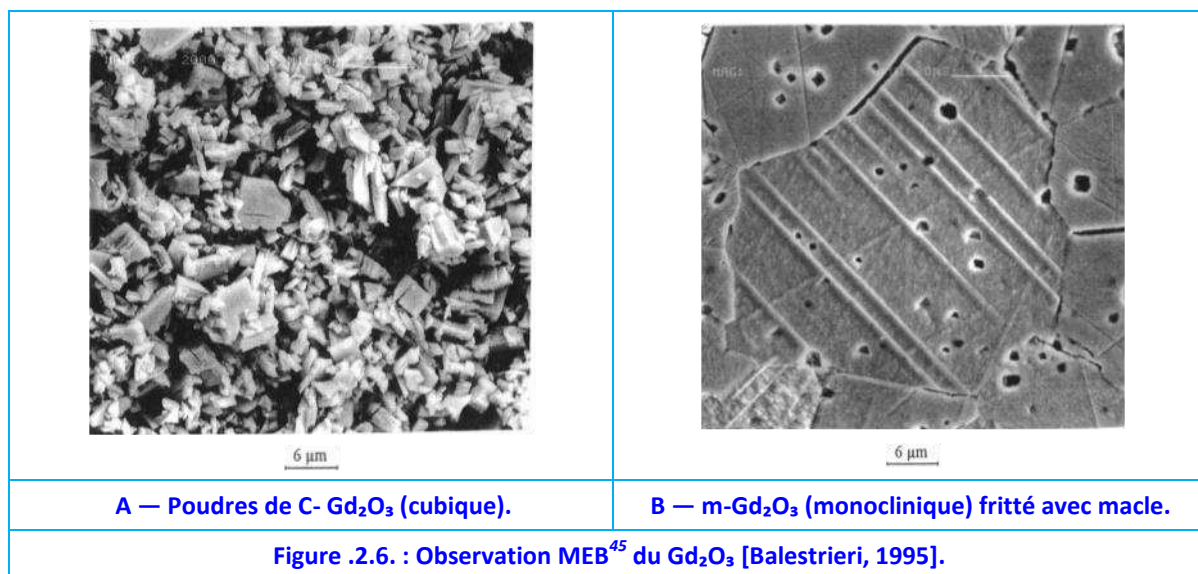
<sup>41</sup> Le polymorphisme est la faculté que possède une substance de cristalliser dans des structures différentes selon les conditions ambiantes.

<sup>42</sup> Les transitions reconstructives ont besoin d'énergie pour se produire (transitions de phase du premier ordre). La phase initiale peut conserver sa structure hors de son champ de stabilité.

<sup>43</sup> Par exemple, par l'ajout de  $CeO_2$ . Balestrieri obtient en frittant des pastilles de  $Gd_2O_3$  monoclinique, 95.9% DT (frittage à 1700°C pendant 2h sous  $H_2$  humide 2% vol, vitesse de montée de 150°C/h), très haute en comparaison des densités obtenues pour des poudres de phase cubique (~75% DT).

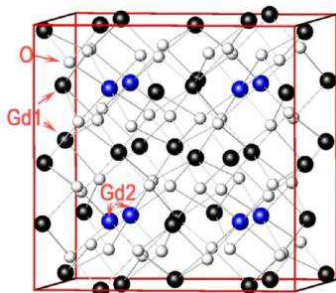
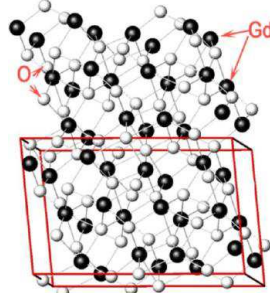
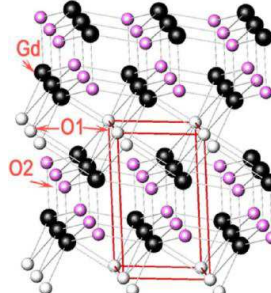
<sup>44</sup> [Stecura, 1965] montre que selon ses travaux, la quantité de B- $Gd_2O_3$  transformé peut être maîtrisée en jouant sur la température et l'effet du temps pendant le recuit.





Les principales caractéristiques des trois phases, rapportées par plusieurs chercheurs, sont présentées dans le [Tableau .2.4.](#)

**Tableau .2.4. Caractéristiques cristallographiques du  $Gd_2O_3$  <sup>46</sup>**

$Gd_2O_3$	C-cubique	B-monoclinique	A-hexagonal
Structure	I a-3 (206)	C2/m (12)	P -3 m 1 (164)
Groupe d'espace			
Paramètres de maille	$a = 10.8193 \text{ \AA}$	$a = 14.11(1) \text{ \AA}$ $b = 3.577(2) \text{ \AA}$ $c = 8.766(3) \text{ \AA}$ $\beta = 100.02(7)^\circ$	$a = 3.680 \text{ \AA}$ $c = 5.597 \text{ \AA}$
Densité*	$7.62 \text{ g cm}^{-3}$	$8.35 \text{ g cm}^{-3}$	$8.38^*-9.17^{**} \text{ g cm}^{-3}$

\* à température ambiante, d'après [Zinkevich, 2007]. \*\* Différentes sources : à partir des données de [Zhang, 2008]. Les incertitudes sont portées sur les chiffres entre parenthèses.

Il faut noter que la forme cubique BCC est la moins compacte des trois types de structures. La cristallographie de la forme cubique est rapporté par [\[Hwo-Shuenn Sheua,](#)

<sup>45</sup> Microscope Electronique à Balayage ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais. Ce type d'imagerie consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon. En fonction de l'échantillon, certains électrons sont réémis suite à des interactions avec la matière. Ces particules sont analysées par différents détecteurs permettant de faire une image de la surface.

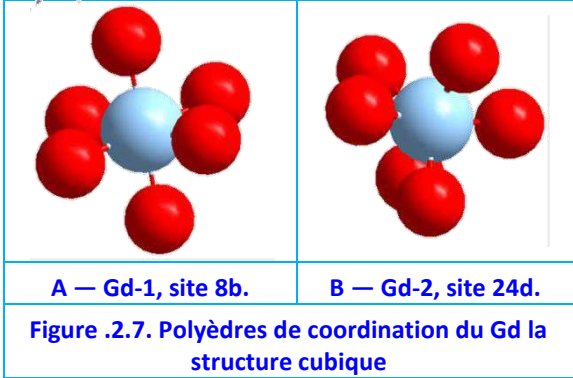
<sup>46</sup> D'après les travaux de [Balestrieri, 1995] et [Zhang, 2008].

2010], [Tableau .2.5](#).

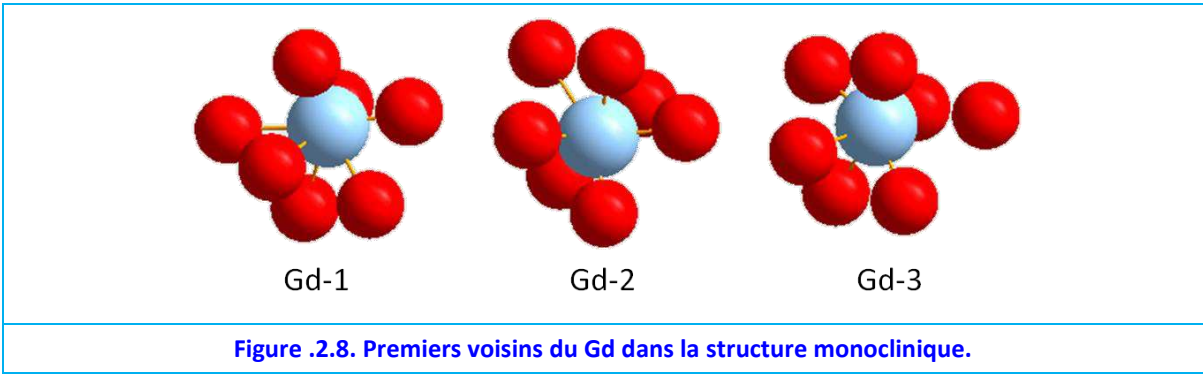
Deux sites sont identifiés pour le gadolinium, le 8b (Gd-1) et le 24d (Gd-2). Le premier site ressemble à un site octaédrique avec le plan équatorial incliné, [Figure .2.7.A](#). Les atomes d'oxygène se trouvent tous à 2.32 Å. Le deuxième site est octaédrique mais plus distordu, les atomes d'oxygène se trouvent à 2.276, 2.32 et 2.40 Å.

Atome	x	y	z	occupation
Gd-1	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	3.5(1)
Gd-2	0.9710(1)	0	$\frac{1}{4}$	3.73(6)
O	0.3904(9)	0.1513(9)	0.379(1)	2.0(2)

**Tableau .2.5. Positions des atomes dans C-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d'après [Hwo-Shuenn Sheua, 2010]**



Pour la forme monoclinique, [\[Zhang, 2008\]](#) propose le modèle présenté dans le [Tableau .2.7](#). Dans le cas monoclinique, trois sites cristallins pour le Gd sont proposés, chacun comportant sept atomes d'oxygène comme premiers voisins. Dans tous les cas les distances Gd-O sont comprises entre 2.15 et 2.98 Å, [Figure .2.8](#).



[\[Zhang, 2008\]](#) propose le modèle structural suivant pour la forme hexagonale, [Tableau .2.6](#)

**Tableau .2.6. Positions des atomes dans les A-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d'après [Zhang, 2008]**

Atome	x	y	z	occupation
Gd	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.253(7)	1.0
O-1	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.653(9)	1.0
O-2	0	0	0	1.0

\*Les chiffres entre parenthèses prennent compte des incertitudes.

**Tableau .2.7. Positions des atomes dans les m-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d'après [Zhang, 2008]. La position des atomes d'oxygène n'est pas affinée. Mesuré à 3.5 GPa.**

Atome	x	y	z	occupation
Gd-1	0.1406(19)	$\frac{1}{2}$	0.5117(21)	1
Gd-2	0.1934(14)	$\frac{1}{2}$	0.1653(19)	1
Gd-3	0.4655(11)	$\frac{1}{2}$	0.2059(16)	1
O-1	0.1289	0	0.2864	1
O-2	0.3250	$\frac{1}{2}$	0.0265	1
O-3	0.2984	$\frac{1}{2}$	0.3738	1
O-4	0.4741	0	0.3438	1
O-5	0	$\frac{1}{2}$	0	1

\*Les chiffres entre parenthèses prennent compte des incertitudes.



### .2.2.2. Oxydes Métastables — GdO et GdO<sub>2</sub>

Peu d'informations sont rapportées dans la littérature sur ces oxydes où Gd aurait des états d'oxydation de 2+ et 4+. Selon [Bist, 1972] le monoxyde aurait une structure de type Zinc-blende, avec une densité d'environ 5.99 gr cm<sup>-3</sup>.

Tableau .2.8. Cristallographie du GdO, d'après [Bist, 1972]

Groupe d'espace	F -4 3 m (216) (cubique)
Paramètres de maille	a = 5.24 Å α = 90°

Tableau .2.9. Cristallographie du GdO<sub>2</sub>, d'après [Imamov, 1975]

Groupe d'espace	P4/nmm (129) (quadratique)
Paramètres de maille	a = 3.94 Å c = 6.76 Å α = 90°

Le recuit de cet oxyde conduit à l'apparition d'une superstructure, l'auteur reporte que la sur-structure appartient au groupe d'espace hexagonal R3m (160).

Le dioxyde de gadolinium serait pour sa part quadratique, [Imamov, 1975]. Les principales caractéristiques de ce composé sont présentées dans le Tableau .2.9. Selon [Vegas, 1998], le GdO<sub>2</sub> peut être décrit comme BCC avec une structure légèrement déformée à cause des oxygènes.

Pour sa part, [Semiletov, 1974], suggère les positions d'atomes suivantes, Tableau .2.10.

Tableau .2.10. Positions des atomes dans les GdO<sub>2</sub>, d'après [Semiletov, 1974]

Atome	x	y	z
Gd	0	½	0.182
O-1	0	0	0
O-2	0	½	0.672

### .2.3. Solution Solide — (U,Gd)O<sub>2</sub>

L'uranium et le gadolinium forment une solution solide, (U,Gd)O<sub>2+/-x</sub>, or selon [Beals, 1969], ils ne forment pas une solution idéale sur toute la gamme de compositions possibles. [Durazzo, 2001] et [Durazzo, 2009], ajoutent qu'à une température de 20°C, (U,Gd)O<sub>2</sub> se présente comme une solution solide idéale de UO<sub>2</sub> jusqu'à la composition (U<sub>05</sub>,Gd<sub>05</sub>)O<sub>2</sub>.

Par solution idéale on entend que le gadolinium entre dans la structure fluorine de l'UO<sub>2</sub> en substituant les cations d'U<sup>4+</sup>. Or, le ratio oxygène sur métal, O/M<sup>47</sup>, doit nécessairement changer pour respecter l'électroneutralité, soit par la formation de lacunes d'oxygène soit par la création d'U<sup>5+</sup> [Ho, 1986]<sup>48</sup>.

### .2.4. Oxydes Supérieurs de Solutions Solides

D'après [Kim, 2001], la formation de (U<sub>1-y</sub>,Gd<sub>y</sub>)<sub>3</sub>O<sub>8</sub> devient difficile quand la charge formelle des atomes d'U est proche de +5.3. Ceci est vrai aussi quand la teneur en gadolinium augmente. L'état d'oxydation des atomes d'U n'est pas clair, U<sup>5+</sup> ou U<sup>6+</sup>, ni leur proportion [Kim, 2001]. Par voie humide, selon [Ravindran, 1998], le mélange U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>+Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ne permet pas d'obtenir des solutions solides (U,Gd)<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, leurs études allant jusqu'à une température de 800°C à faibles teneurs (10%m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). D'après [Kim, 2001], la présence

<sup>47</sup> Le O/M est le rapport atomique O/(U+Gd)

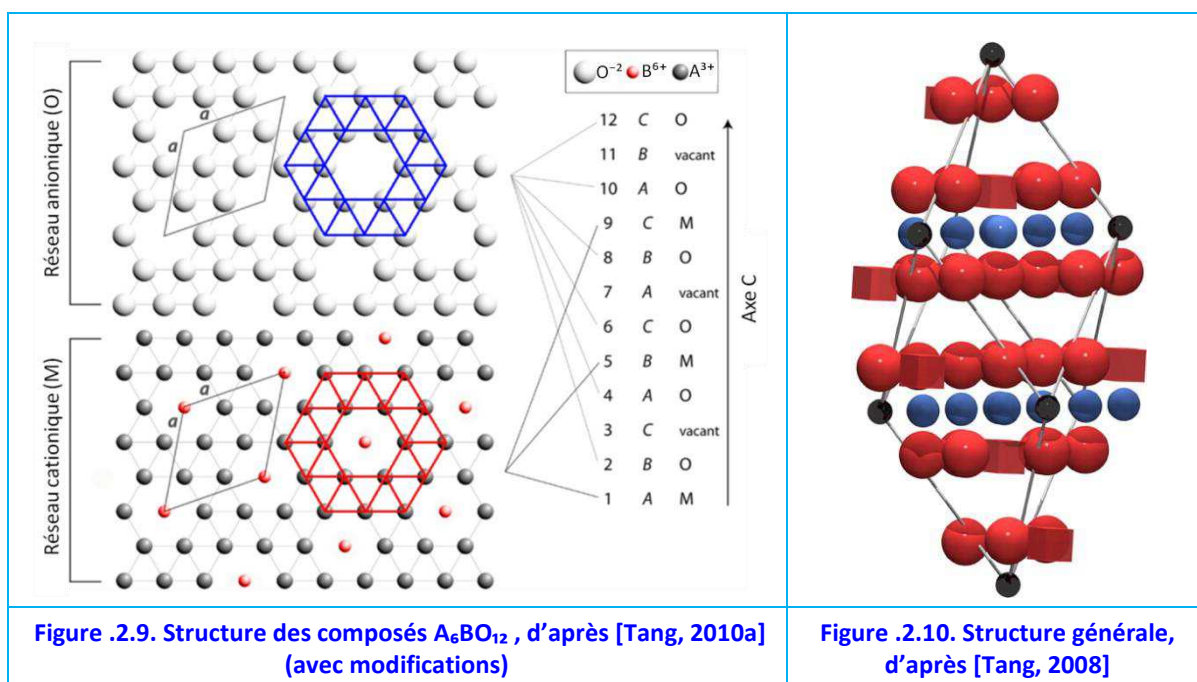
<sup>48</sup> [Ho, 1986], propose plusieurs modèles de compensation de charge : par oxydation à U<sup>5+</sup>~ à U<sup>6+</sup>, par un mécanisme lacunaire, etc.

de Gd dans  $\text{UO}_2$  ralentit l'oxydation de  $(\text{U,Gd})\text{O}_2 \rightarrow (\text{U,Gd})_3\text{O}_8$ .

## .2.5. La Phase Delta — $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$

Il existe encore une autre phase répertoriée dans la littérature du système U-Gd-O. A forte teneur en Gd (rapport  $\text{Gd}/\text{M}^{49} = 0.857$ ) une phase dite delta est trouvée,  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  [Aitken, 1964]. En 1962, [Chase, 1962] a découvert l'existence d'une phase rhomboédrique dans le système U-Y-O de composition  $\text{UO}_3\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$ . Puis [Borchardt, 1963] a indiqué avoir trouvé un composé iso-structural à celle-ci :  $\text{WO}_3\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$ . Depuis, cette structure rhomboédrique a été repérée dans plusieurs systèmes, dont le système  $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ , avec la composition définie  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$  [Aitken, 1964][Berndt, 1976]. Les phases delta sont des phases très liées aux fluorines et aux pyro-chlores<sup>50</sup>. Une caractéristique de ce composé est sa couleur orange ou jaune pâle en fonction des auteurs.

$\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$  est caractérisé par une structure du type hexagonale et appartient au groupe de symétrie R-3 (148), [Tang, 2010a]. La densité théorique de la phase delta serait de  $8.165 \text{ g cm}^{-3}$  à température ambiante [Sahu, 2009]. L'uranium se trouve à l'état  $\text{U}^{6+}$  et se situe sur la position 3a de Wyckoff avec 6 voisins  $\text{Gd}^{3+}$ , Figure .2.9. Les cations  $\text{Gd}^{3+}$  occupent la position 18f. Le sous réseau d'uranium peut être vu comme rhomboédrique, Figure .2.10. Les propriétés cristallographiques données par plusieurs auteurs sont présentées en Tableau .2.11. Même si ce type de composé a été bien caractérisé, la structure cristalline de la phase delta, comprenant les atomes d'oxygène, n'a pas été déterminée.



$\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$ , appartient à toute une famille de composés iso-structuraux parmi lesquels se trouvent :  $\text{Eu}_6\text{UO}_{12}$ ,  $\text{Dy}_6\text{UO}_{12}$ ,  $\text{Y}_6\text{UO}_{12}$ ,  $\text{La}_6\text{UO}_{12}$  [Jena, 2001], et aussi  $\text{Tb}_7\text{O}_{12}$ , selon [Aitken, 1964]. Une phase analogue dans le système Pr-O a été proposée par [Eyring, 1962] pour  $\text{PrO}_{171}$ .

<sup>49</sup> Le rapport Gd/M (gadolinium/métal) est le rapport atomique  $\text{Gd}/(\text{U}+\text{Gd})$ .

<sup>50</sup> En général les composés de stœchiométrie  $\text{A}_6\text{B}_7\text{O}_{12}$  (Delta) cristallisent de la même façon que les composés du type  $\text{A}_4\text{B}_3\text{O}_{12}$  ou  $\text{M}_7\text{O}_{12}$ . Leur structure est une forme distordue de la fluorine des composés  $\text{MO}_2$ , c'est-à-dire rhomboédrique. Or, tandis que les composés  $\text{A}_4\text{B}_3\text{O}_{12}$  ont des cations tri- et tétravalents ( $\text{A}^{3+}$ ,  $\text{B}^{4+}$ ), avec un rapport  $\text{A}/(\text{A}+\text{B})=0.571$ , les composés  $\text{A}_6\text{B}_7\text{O}_{12}$  présentent un cation hexavalent ( $\text{B}^{6+}$ ) [Tang, 2008].

Selon [Da Silva, 2007], les mélanges  $\text{UO}_2 + 80\% \text{Gd}_2\text{O}_3$ , subissent un changement de phase aux environs de  $1300^\circ\text{C}$  pour former la phase rhomboédrique. Cela permet d'expliquer pourquoi toutes les méthodes impliquent des traitements thermiques à plus de  $1200^\circ\text{C}$ . Par contre, la phase plus réduite  $\text{Gd}_6\text{UO}_{11}$  ne serait pas stable selon [Song, 2001], cependant l'auteur n'apporte pas d'éléments pour le prouver.


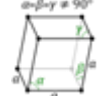
	Système cristallographique	Paramètre de maille		Référence
	Hexagonal	$a = 10.077 \text{ \AA}$	$c = 9.526 \text{ \AA}$	[Sahu, 2009]
		$a = 10.0878 \text{ \AA}$	$c = 9.5424 \text{ \AA}$	[Jena, 2001]
		$a = 10.076 \text{ \AA}$	$c = 9.529 \text{ \AA}$	[Aitken, 1964]
	Rhomboédrique	$a_r = 6.6285 \text{ \AA}$	$\alpha = 98.94^\circ$	[Sahu, 2009]
		$a_r = 6.362 \text{ \AA}$	$\alpha = 98.9^\circ$	[Jena, 2001]

Tableau .2.11 : Paramètre de maille du  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$  à  $20^\circ\text{C}$

### .2.6. Fortes Teneurs

Les études portant sur la gamme intermédiaire de composition sont très rares. La Figure .2.11 montre la variation du paramètre de maille en fonction de la composition selon plusieurs auteurs pour des frittages autour de  $1700^\circ\text{C}$  et plusieurs atmosphères<sup>51</sup>. La grande dispersion observable dans les valeurs reportées indique probablement l'existence de plusieurs phases. Par exemple, il est suggéré qu'entre  $(\text{U}_{0.5}, \text{Gd}_{0.5})\text{O}_2$  et  $(\text{U}_{0.25}, \text{Gd}_{0.75})\text{O}_2$  on peut trouver un mélange de deux types de phases : possiblement FCC<sup>52</sup> et BCC<sup>53</sup>.

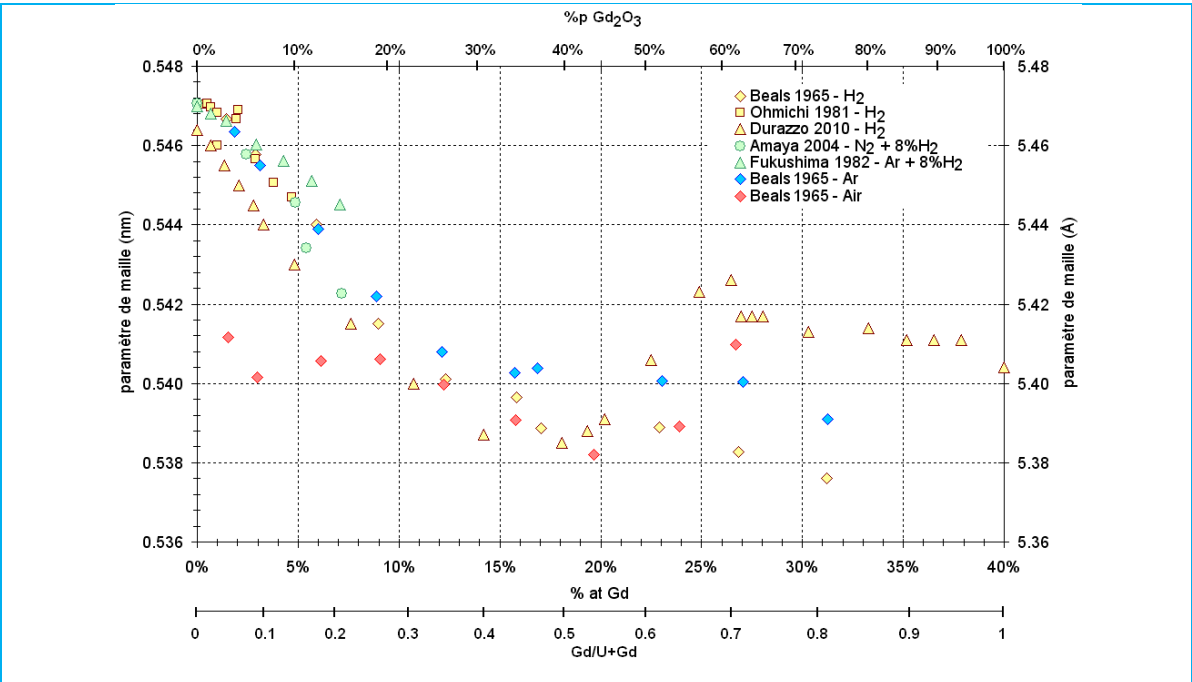


Figure .2.11. Paramètre de maille, en fonction de la teneur en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , sous plusieurs atmosphères de frittage.

A fortes teneurs [Beals, 1965] observe, en réalisant des mesures DRX sur des échantillons

<sup>51</sup> [Beals, 1965], [Ohmichi, 1981], [Fukushima, 1982], [Amaya, 2004], [Durazzo, 2010a]

<sup>52</sup> FCC, acronyme anglais, cubique face centrée.

<sup>53</sup> BCC, cubique corps centrée.

frittés 4h sous  $H_2$ , une phase FCC entre 14 et 86%mol  $Gd_2O_3$  et l'apparition d'une structure monoclinique à partir de 72%mol  $Gd_2O_3$ . Beals affirme ne pas retrouver la phase delta. Ceci est logique car ses frittages ont été faits sous une atmosphère très réductrice.

Beals est le seul auteur ayant mesuré les températures de fusion. Les mesures de celles-ci sont toutes supérieures à 2100°C [Beals, 1969] avec des échantillons ayant été frittés sous  $H_2$  à 1700°C pendant 4h. Avec ses données de température de fusion (réalisées sur des pastilles frittées sous conditions réductrices) et en prenant en compte l'existence de la phase delta (obtenue sous atmosphère oxydante) reportée par [Aitken, 1964], Beals a construit un diagramme de phases binaire présenté sur la Figure .2.12, où il ne tient pas compte de la teneur en oxygène.

Après Beals, seule une étude faite par [Durazzo, 2001] essaie d'apporter des données empiriques par mesures de DRX. Dans ses études, des pastilles ont été préparées par voie humide en employant des solutions de nitrates et frittées sous  $H_2$  à 1650°C pendant 3h. Pour les échantillons présentant des rapports Gd/M entre 0.5 et 0.75, soit entre  $(U_{0.5}, Gd_{0.5})O_{2-x}$  et  $(U_{0.25}, Gd_{0.75})O_{2-x}$ , selon [Durazzo, 2009], il aurait une coexistence des phases FCC et BCC.

D'autre part, l'existence d'une phase du type pyrochlore,  $Gd_2U_2O_7$ , n'est pas attendue. Selon le critère de [Brisse, 1967] le rapport entre les rayons atomiques de  $A^{3+}$  et de  $B^{4+}$  devrait être compris entre 1.2 et 1.6 pour stabiliser une phase de ce type. D'autres auteurs suggèrent des valeurs qui s'étendent entre 1.42 et 1.78 [Minervini, 2000], [Subramanian, 1983]. Cependant, le rayon atomique de  $Gd^{3+}$  est de 1.078-1.193 Å<sup>54</sup> [Kapoor, 2003] et celui de  $U^{4+}$  de 1.03-1.14 Å<sup>55</sup> [Sonneveld, 1975]. Ainsi, le rapport des rayons atomiques est inférieur à 1.16 et donc cette phase pyrochlore ne serait pas stable.

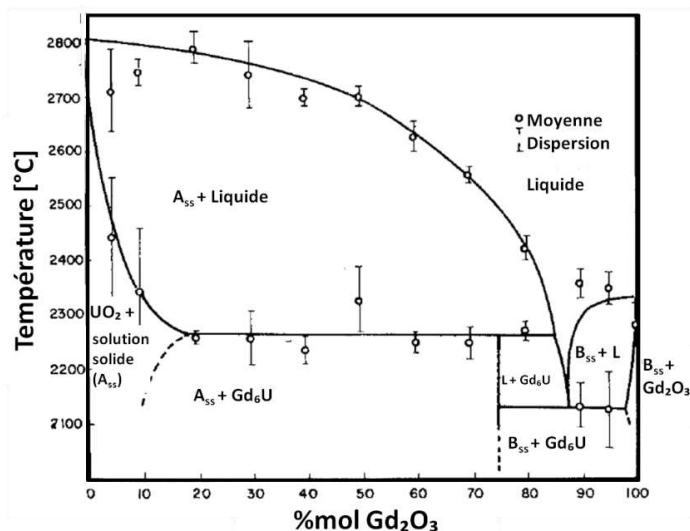


Figure .2.12. Diagramme de phases binaire à haute température proposé par [Beals, 1969]

Durazzo soutient que pour des rapports Gd/M compris entre 0.75 et 0.9, soit  $(U_{0.25}, Gd_{0.75})O_{2-x}$  et  $(U_{0.1}, Gd_{0.9})O_{2-x}$ , il ne peut pas être affirmé que le système ait une seule phase avec la structure BCC, car on n'obéit pas à la loi de Végard<sup>56</sup>. [Durazzo, 2001] pro-

<sup>54</sup> Pour une coordination entre 6 et 8, ce qui est attendue pour les cations dans une structure de type pyrochlore.

<sup>55</sup> Pour une coordination entre 6 et 8.

<sup>56</sup> Loi de VÉGARD : Dans le cas de solutions solides où il y a miscibilité sur toute l'échelle de concentration, le paramètre  $d$  de la maille élémentaire de la solution solide varie de façon linéaire entre les paramètres respectifs des deux composés purs :

pose l'existence de trois phases rhomboédriques par analogie avec le système U-Y-O, mais il ne présente aucun résultat expérimental pour confirmer cette hypothèse.

Des études réalisées avec des couples d'interdiffusion sont contradictoires : [Loose, 1987] observe l'existence de deux phases entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  sans les caractériser, alors que [Nishida, 1996] n'observe qu'une seule phase. Selon lui, c'est la solution solide  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ , bien que la teneur en Gd soit trop élevée ; tandis que [Durazzo, 2001] n'en trouve aucune.

Ainsi, dans cette vaste gamme de composition, où la fraction molaire de gadolinium varie de 0.5 à 0.9, les résultats présentés indiquent l'existence d'une ou de plusieurs phases différentes FCC-fluorite de la structure d' $\text{UO}_2$  et de la structure BCC du C- $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Pour des rapports Gd/M supérieurs à 0.9 la coexistence entre les formes C et B du  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  a été prouvée, selon [Durazzo, 2009].

## .2.7. Synthèse

Par rapport à notre cahier des charges, dans la gamme des oxydes à forte teneur en gadolinium deux options sont envisageables :

- La phase delta,  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$ . La valence de l'uranium est de 6+, en conséquence la stabilité de ce composé lors d'un frittage sous atmosphère réductrice doit être étudiée et,
- Un mélange U-Gd-O, insuffisamment caractérisé qui pourrait être une phase rhomboédrique, FCC ou bien BCC.

Dans la suite, on fera une évaluation de la compatibilité de la phase delta avec  $\text{UO}_2$ . Ensuite, on étudiera les mélanges U-Gd-O afin de vérifier s'ils répondent à nos besoins.

## .3. Etude de compatibilité de la phase $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$ dans $\text{UO}_2$

### .3.1. Motivations

L'étude bibliographique a identifié une phase delta :  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$ . Selon notre revue, ce composé n'a pas été étudié pour être employé comme poison consommable. Cette phase présente des teneurs intéressantes de 68.7% en poids de Gd, soit 80.1% m de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . D'autre part, la phase  $\delta$  a un coefficient de dilatation proche de celui de  $\text{UO}_2$  [Sahu, 2009] et un bon comportement sous irradiation d'après [Tang, 2010b].

Cependant, par rapport à notre cahier des charges, il faut encore vérifier la compatibilité avec les conditions de frittage de  $\text{UO}_{200}$ . En effet, dans  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  les cations d'uranium ont un degré d'oxydation formel 6+, ce qui oblige à un frittage sous air. On peut s'attendre au fait que sous une atmosphère réductrice<sup>57</sup> et à haute température, ce cation se réduit en formant un composé de type  $\text{Gd}_6\text{UO}_{11}$  (Équation .3.1),



Ce composé serait instable selon [Song, 2001], or aucun détail n'est donné dans son rap-

---

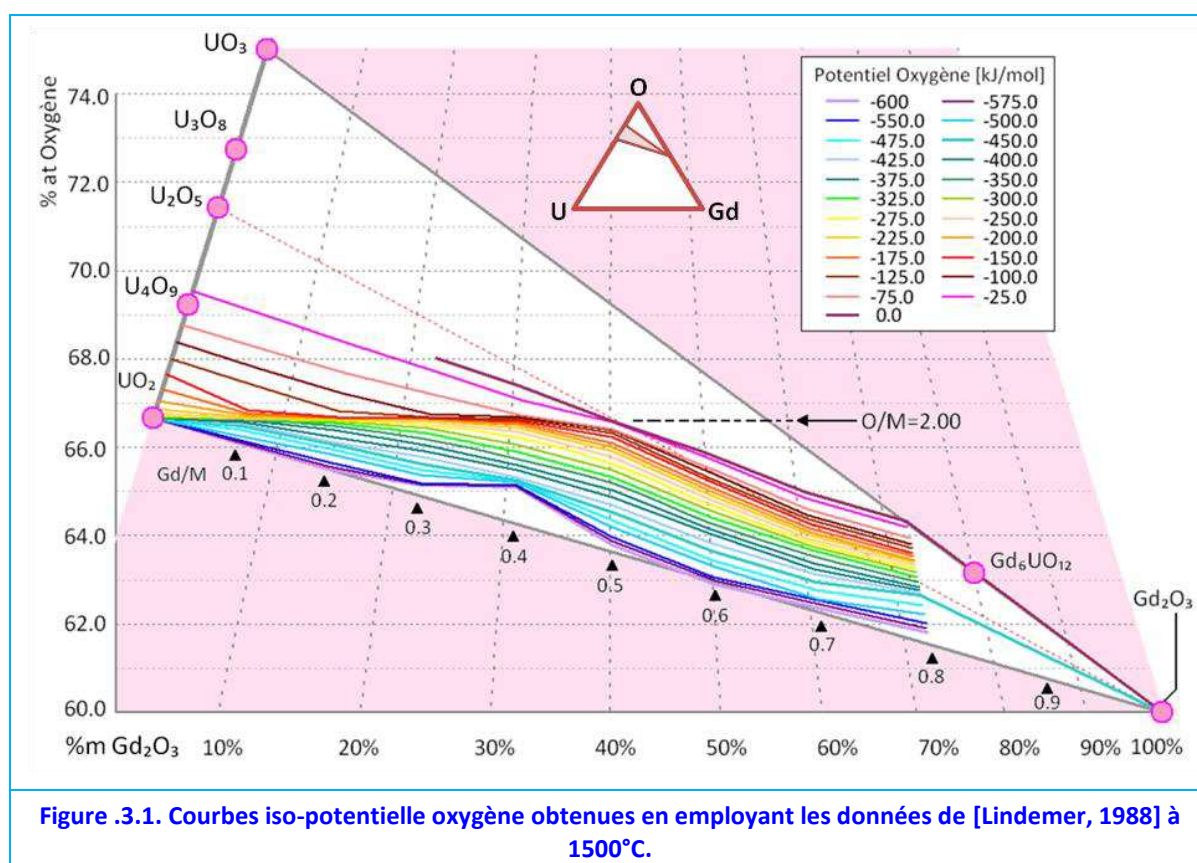
$d_{\text{solution}} = d_A X_A + d_B X_B$ , avec  $X_A + X_B = 1$

Cette loi, pour les solutions solides, est l'équivalent de la loi de Raoult pour les solutions liquides.

<sup>57</sup> Par exemple, l'atmosphère réductrice utilisée pour les pastilles d' $\text{UO}_2$  industrielles : Ar +  $\text{H}_2$  5%.



port.



A ce sujet, [Lindemer, 1988] rapporte des valeurs de  $O/M^{58}$  en fonction du potentiel d'oxygène de l'atmosphère de frittage. Les études de Lindemer permettent d'établir, pour un potentiel d'oxygène particulier, quel sera le  $O/M$  de l'échantillon produit en fonction de sa teneur en gadolinium. Cependant, Lindemer rapporte seulement les valeurs d' $O/M$  pour des rapports  $Gd/M^{59}$  inférieurs à 0.8, Figure 3.1. En conséquence, la phase delta ( $Gd/M=0.857$ ) n'est pas comprise dans cette étude.

Finalement, il est trouvé que dans le système La-U-O, le composé isostructural à la phase delta, le  $\delta\text{-La}_6\text{UO}_{12}$ , est stable dans un domaine stœchiométrique assez large incluant  $\text{La}_6\text{UO}_{11}$ , [Diehl, 1971], [Stadlbauer, 1974], cependant ceci n'est pas le cas pour le composé isostructural  $\text{Eu}_6\text{UO}_{12}$  lequel existerait jusqu'à une limite hypo-stœchiométrique de  $\text{Eu}_6\text{UO}_{11.41}$  [Fujino, 1990].

### 3.2. Préparation de l'Echantillon

La phase delta n'est pas disponible commercialement, nous avons donc dû la fabriquer. Plusieurs voies d'obtention ont été reportées par divers auteurs dont : [Hinatsu, 1988], [Jena, 2000], [Tang, 2009], [Tang, 2010b]. Souvent, la synthèse de  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  se fait à partir de poudres d' $\text{UO}_2$  et de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  en deux étapes : une oxydation et un frittage réactif lors duquel est formée la phase- $\delta$ . La première oxydation peut se produire à 400°C sous une atmosphère d'air en suivant :

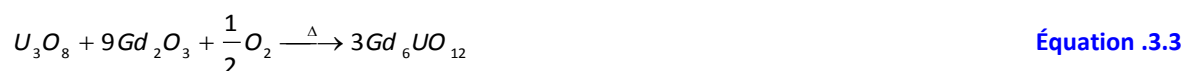
<sup>58</sup> Rapport atomique Oxygène sur Métal (par exemple :  $O/(U+Gd)$ ).

<sup>59</sup> Rapport atomique  $Gd/(U+Gd)$ .



Pendant cette oxydation, c-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'est pas affecté car il ne peut pas être plus oxydé. La température restant basse, il n'y a pas de réaction entre les poudres d'uranium et celles de gadolinium. Néanmoins, pour des températures supérieures, sa surface spécifique peut se réduire à la moitié, ce qui est la conséquence de la transition cubique/monoclinique de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (§.2.2.1).

Ensuite, δ-Gd<sub>6</sub>UO<sub>12</sub> se forme en faisant la réaction suivante (Équation .3.3),



Cette transformation arrive à haute température sous une atmosphère d'air. L'augmentation de la température aide à densifier le produit.

### .3.2.1. Méthode expérimentale

Un lot de δ-Gd<sub>6</sub>UO<sub>12</sub> a été produit en suivant la méthode proposée par [Tang, 2009] au Laboratoire UO<sub>2</sub><sup>60</sup>. Premièrement, des poudres de c-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rhône-Poulenc, pureté 99.99%, SS 1.8 m<sup>2</sup>/g) ont été mélangées avec des poudres d'UO<sub>2</sub> (Areva-FBFC, pureté 99.11%, SS 2.1 m<sup>2</sup>/g) dans un broyeur planétaire sous éthanol, avec un ratio molaire de 3:1. Après séchage à 60°C, la poudre a été granulée et pastillée sous forme cylindrique à 400 MPa. Ces pastilles ont été oxydées dans un four tubulaire à 600°C pendant 12h. Une poudre de couleur vert olive a été obtenue. Les premières analyses DRX<sup>61</sup> ont confirmé l'oxydation d'UO<sub>2</sub> en α-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>62</sup> et la présence de c-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>63</sup>. La surface spécifique des poudres (SS) était de 2.8 m<sup>2</sup>/g<sup>64</sup>. Le produit a été compacté avec une presse à 400 MPa pour former des pastilles cylindriques d'une densité de 4.94 g cm<sup>-3</sup> et par la suite ces pastilles ont été frittées dans un creuset en tungstène à 1500°C pendant 8 h sous une atmosphère d'air. Les pastilles obtenues sont présentées dans la Figure .3.2.

### .3.2.2. Caractérisations

La densité géométrique moyenne des pastilles obtenues était de 6,55±0.04 g cm<sup>-3</sup>, c'est-à-dire, 80% de la densité théorique reportée par [Sahu, 2009]. Les pastilles ne présentaient pas des fissurations observables à l'œil nu.

#### .3.2.2.1. Microscopie

Une importante porosité est observable au microscope optique, Figure .3.3. Des zones qui ont densifié plus que d'autres peuvent être retrouvées ; ces zones sont généralement accompagnées par des fissures locales, comme illustré sur la micrographie optique.

<sup>60</sup> Laboratoire UO<sub>2</sub> - Appelé aussi Laboratoire Bernard-François, Bât 315, CEA Cadarache, 13108, France.

<sup>61</sup> Diffraction de Rayons X.

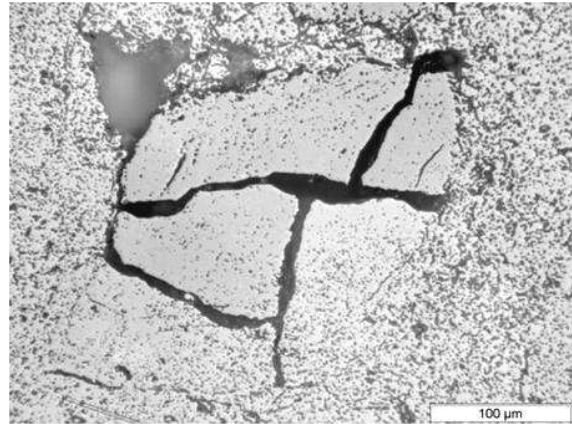
<sup>62</sup> Les paramètres de maille obtenus par la méthode Rietveld sont :  $a = 6.723 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.952 \text{ \AA}$  et  $c = 4.148 \text{ \AA}$  (en bon accord avec [Loopstra, 1964], cf §.2.1.2.1, page 5. La densité théorique de U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> est calculée à 8.402 g cm<sup>-3</sup>.

<sup>63</sup> Le paramètre de maille obtenu par la méthode Rietveld est  $a = 10.816 \text{ \AA}$  (en bonne concordance avec [Zhang, 2008]  $a = 10.819 \text{ \AA}$ , cf. §.2.2.1, page 6).

<sup>64</sup> Déterminée par la méthode BET [Brunauer, 1938].

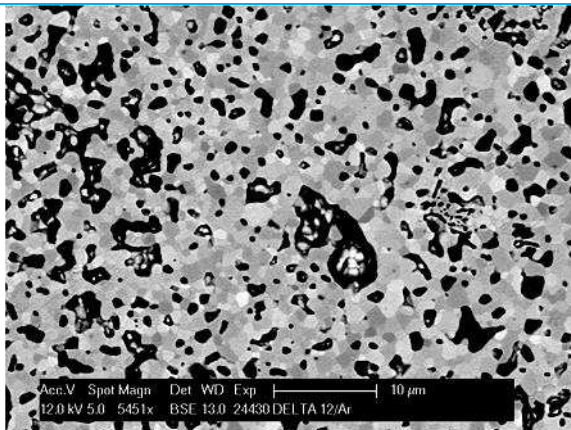


**Figure .3.2. Pastilles de  $Gd_6UO_{12}$  (Laboratoire-UO<sub>2</sub> - Cadarache) obtenues lors de cette thèse.**

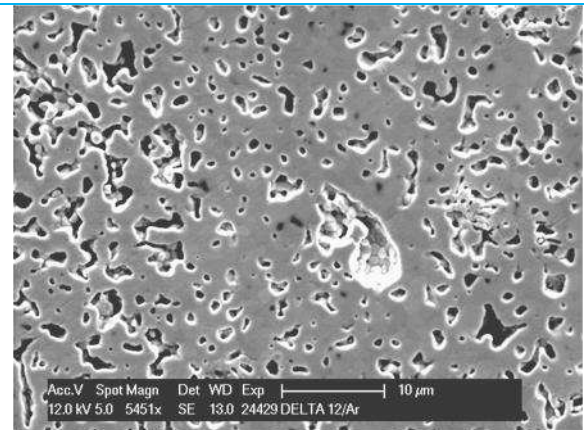


**Figure .3.3. Observation en microscopie optique d'une pastille  $Gd_6UO_{12}$ .**

Les observations MEB<sup>65</sup> ont été difficiles du fait de la nature isolante de cet oxyde, Figure .3.4. Cette propriété a rendu impossible l'exploitation des données EDS<sup>66</sup>. La taille des grains est relativement petite : environ 2 µm.



**a) Image en Electrons rétrodiffusés. Des grains relativement petits sont observés<sup>67</sup>.**



**b) Image en électrons secondaires.**

**Figure .3.4. Images MEB du  $Gd_6UO_{12}$ .**

### **.3.2.2.2. DRX**

Une caractérisation DRX a été réalisée sur un disque poli obtenu des pastilles sorties du four en employant un diffractomètre « D8 Advance Bruker ». La source des rayons X est une anode en cuivre :  $k_{\alpha 1}=1.54056 \text{ \AA}$  et  $k_{\alpha 2}=1.5444 \text{ \AA}$ . Le diffractogramme X est présenté en Figure .3.5.

<sup>65</sup> Microscope électronique à balayage. Microscope FEI (ex-Philips) XL 30 FEG.

<sup>66</sup> Spectroscopie Dispersive en Energie ( Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy). Système EDS d'Oxford Instruments, type AZTEC Energy X-Max 20 équipé d'un détecteur EDS-SDD de résolution 127 eV sur le Mn (raie  $K_{\alpha}$ ). [Oxford Instruments, 2012][Oxford Instruments, 2013]

<sup>67</sup> Le contraste de couleur a été rehaussé afin de mieux voir les grains.



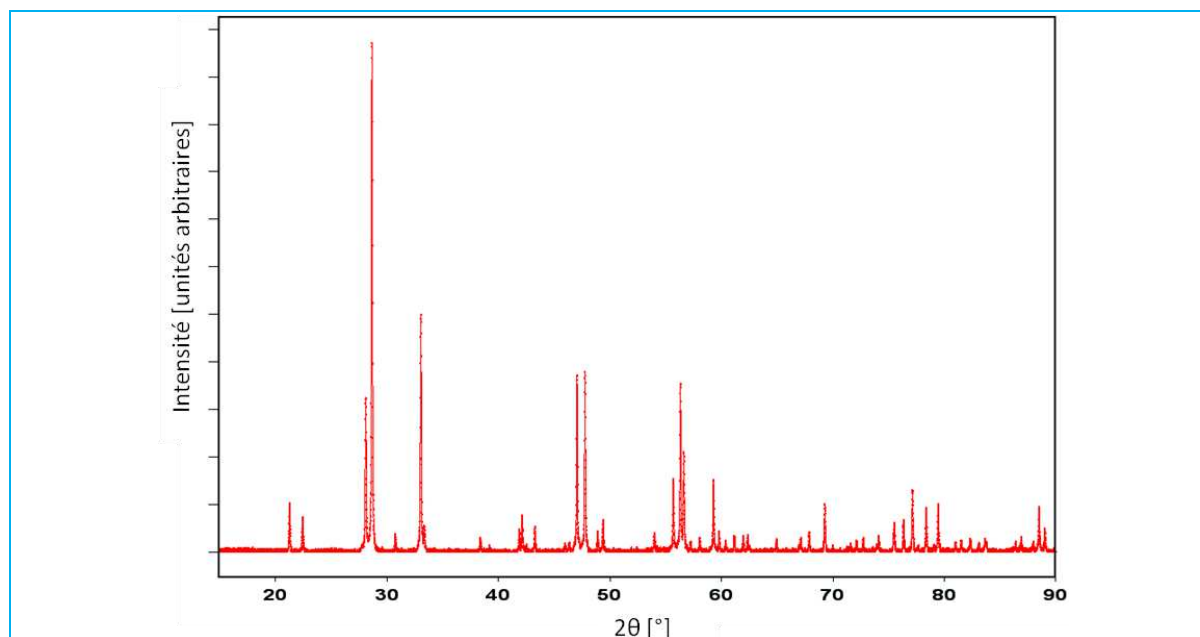


Figure .3.5. DRX sur échantillon  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$ . Une seule phase est observée.  $\lambda_1=1.5405 \text{ \AA}$  et  $\lambda_2=1.5444 \text{ \AA}$ .

Le paramètre de maille a été calculé comme étant  $a = 10.105(6) \text{ \AA}$  et  $c = 9.557(8) \text{ \AA}$ . Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles reportées dans la littérature, par exemple [Aitken, 1964] reporte  $a = 10.076 \text{ \AA}$  et  $c = 9.529 \text{ \AA}$ , Tableau .3.1. Cette différence peut suggérer que la phase  $\delta$  pourrait exister dans un domaine stœchiométrique plus large que le seul composé défini  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$ . Cependant, cette hypothèse ne peut pas être confirmée. La densité théorique a été calculée à  $8.095 \text{ g cm}^{-3}$ .

Une analyse Rietveld (cf. [Albinati, 2004]) a été faite avec le logiciel Fullprof [Rodriguez-Carvajal, 1990] en se basant sur les données trouvées pour  $\delta\text{-Y}_6\text{UO}_{12}$  [Bartram, 1966]. L'analyse Rietveld a permis de déterminer les positions des atomes dans le réseau cristallin, ces résultats sont présentés sur le Tableau .3.2.

Tableau .3.1. Paramètres de maille reportés pour  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$ .

Paramètres de maille		Méthode de fabrication	référence
$a = 10.105(6) \text{ \AA}$	$c = 9.557(8) \text{ \AA}$	Broyage en éthanol et frittage sous air	cette thèse
$a = 10.076 \text{ \AA}$	$c = 9.529 \text{ \AA}$	-	[Aitken, 1964]
$a = 10.088 \text{ \AA}$	$c = 9.542 \text{ \AA}$	Combustion à l'Urée	[Jena, 2001]
$a = 10.077 \text{ \AA}$	$c = 9.526 \text{ \AA}$	Combustion au Citrate-Nitrate	[Sahu, 2009]

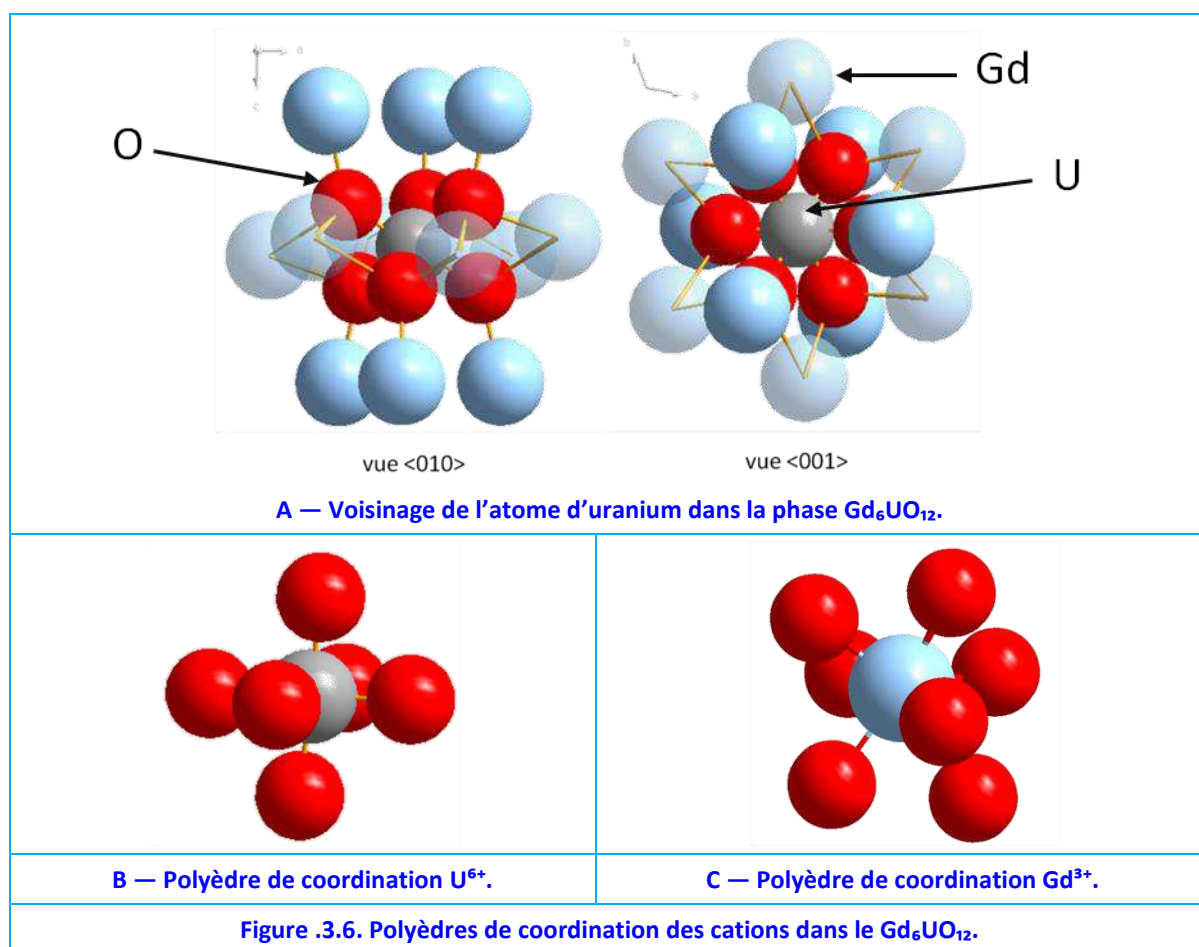
Tableau .3.2. Positions atomiques pour la phase  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  (indexée dans les groupe d'espace #148).

Atome	site	X	Y	Z	Occupation du site	Facteur d'agitation thermique
U	3a	0	0	0	0.168	0.9
Gd	18f	0.121(3)	0.414(6)	0.022(8)	1.0	1.3
O-1	18f	0.19(4)	0.03(8)	0.10(9)	1.0	1.6
O-2	18f	0.14(0)	0.44(4)	0.26(7)	1.0	1.1

(Les incertitudes sont portées sur le dernier chiffre)

Ces affinements permettent de mieux caractériser l'environnement des cations. L'uranium se trouve dans un site octaédrique, tous les oxygènes seraient à une distance de  $2.07 \text{ \AA}$  de l'atome d'uranium. Le gadolinium est entouré par sept oxygènes, avec des distances comprises entre  $2.26$  et  $2.72 \text{ \AA}$ , Figure .3.6.

Enfin, ces résultats sont importants car ils confirment l'obtention de  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  avec des caractéristiques similaires à celles données dans la littérature.



### .3.3. Compatibilité avec Conditions de Frittage de l' $UO_2$

Dans la suite, on testera la cofrittabilité du  $Gd_6UO_{12}$  avec  $UO_2$ . La première étude à réaliser concernera la stabilité à haute température sous  $Ar$   $H_2$  5%. Notons ici que le composé  $Gd_6UO_{12}$  a été fabriqué à seulement  $1500^\circ C$  et qu'aucune étude à des températures supérieures n'a été trouvée.

#### .3.3.1. Méthode Expérimentale

Une première réduction sous une atmosphère d' $Ar^{68}$  avec 5% molaire en  $H_2$  a été tentée au Laboratoire- $UO_2$  à  $1200^\circ C$  pendant 8h. Aucun changement de l'échantillon  $\delta$ - $Gd_6UO_{12}$  n'a été observé sauf une perte de masse. Il a été mis en évidence que la masse de la pastille  $Gd_6UO_{12}$  est passée de 1.7762 g à 1.7688 g ( $\pm 0.0001$  g), c'est-à-dire une variation de  $0.42 \pm 0.01$  %. Ceci est probablement dû à l'élimination de l'humidité ou d'un produit carboné (cf. §.4.3.1, page 78) dans l'échantillon.

Un deuxième test avec un palier de 4h à  $1700^\circ C$  a été effectué sur un autre échantillon  $Gd_6UO_{12}$  avec une vitesse de chauffe de  $300^\circ C/h$  sous une atmosphère d' $Ar$  avec 5% molaire en  $H_2$ . La vitesse de refroidissement a été de  $900^\circ C/h$ , comme indiqué sur la Figure .3.7.

<sup>68</sup> Argon ultra pur, avec environs 10 ppm d' $O_2$ .

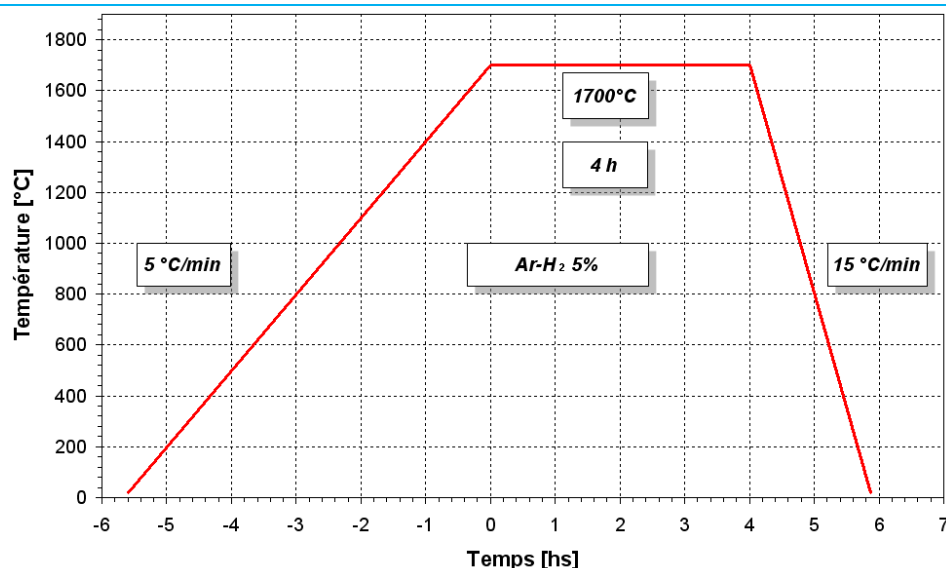
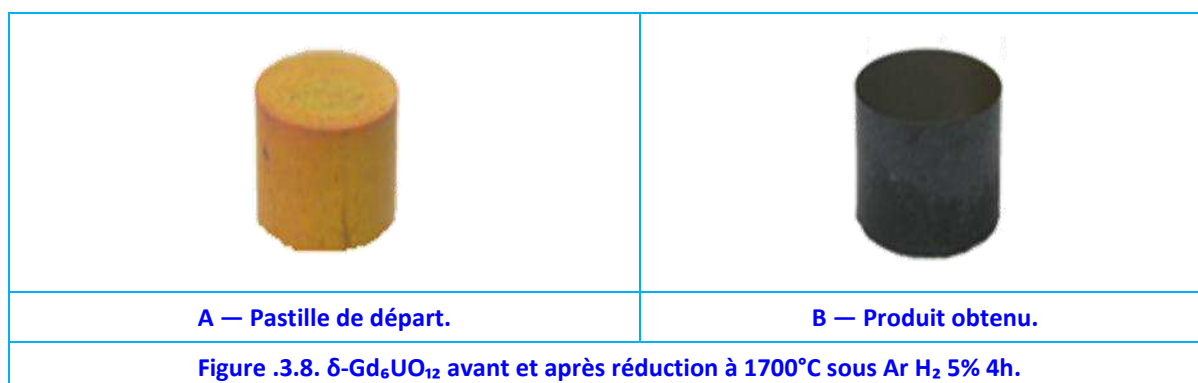


Figure 3.7. Traitement thermique employé pour la réduction du  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$ .

### 3.3.2. Résultats

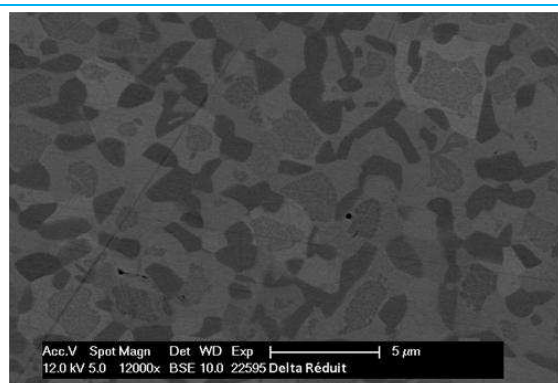
La pastille, initialement de couleur orange pâle, est devenue noire, comme illustré sur la Figure 3.8. La densité géométrique de l'échantillon a augmenté jusqu'à  $7.56 \text{ g cm}^{-3}$ , i.e. une densification de 19 % a eu lieu en comparaison avec la pastille de départ ( $6.35 \text{ g cm}^{-3}$ ). Cette densification pourrait être attribuée à deux facteurs : une réduction de la porosité et à une transformation de phase.



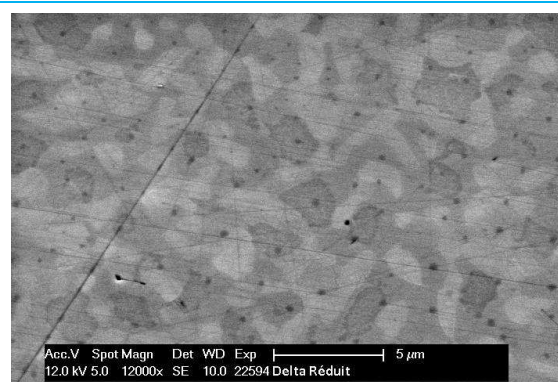
La masse a légèrement changé. En effet, elle est passée de  $5.0900 \text{ g}$  à  $5.0450 \text{ g}$  ( $\pm 0.0001 \text{ g}$ ) c'est-à-dire une variation de  $-0,8\%$ . La perte de masse attendue pour une réduction totale de  $\text{U}^{6+}$  à  $\text{U}^{4+}$ , est de  $-1,16\%$ . Ainsi la perte de masse indiquerait que la réduction n'a pas été complète. Cependant les incertitudes sont trop importantes pour pouvoir faire une estimation exacte (perte d'humidité non quantifiée par exemple).

#### 3.3.2.1. MEB

Les premières observations MEB ont montré une importante réduction de la porosité et de la microstructure. De grands pores peuvent être trouvés au centre de la pastille et quelques fissures dans la périphérie. D'autre part, l'échantillon est devenu moins isolant, ce qui a permis la réalisation d'analyses EDS.



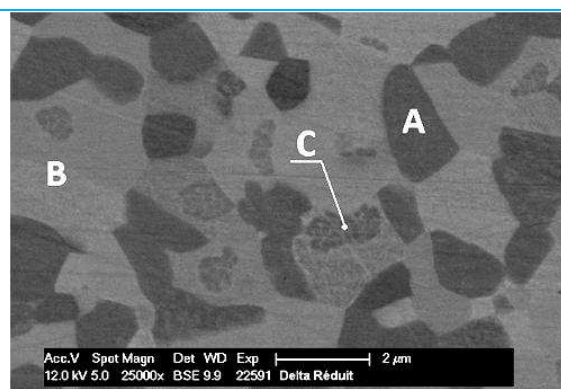
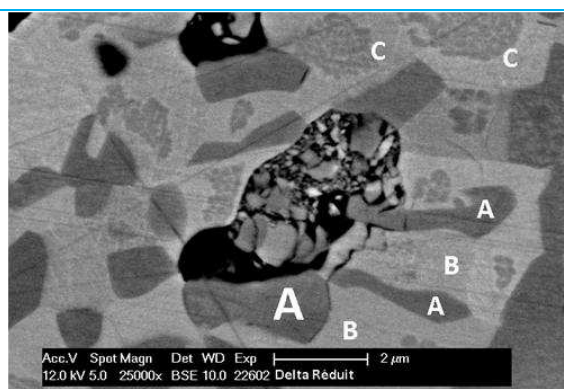
a) Image en électrons rétrodiffusés.



b) Image en électrons secondaires.

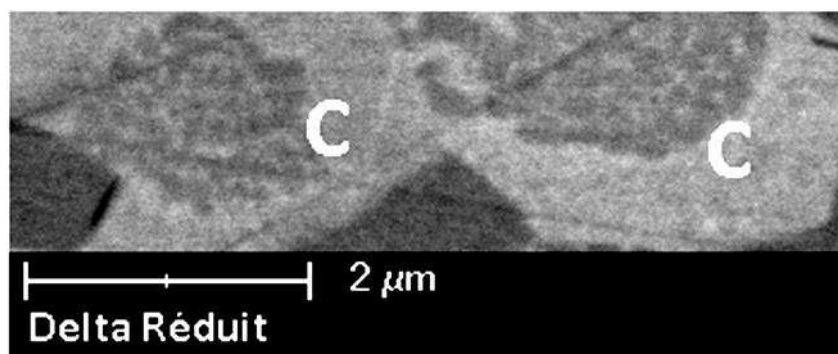
**Figure .3.9. Image MEB avec électrons secondaires. Echantillon de  $Gd_6UO_{12}$  réduit à 1700°C sous Ar H<sub>2</sub> 5%. La microstructure est différente de celle présente en Figure .3.4. Une réduction importante de la porosité est facilement observable.**

Les observations réalisées au MEB sur l'échantillon réduit sembleraient montrer une microstructure plus complexe que la seule présence de deux phases, comme illustré sur la Figure .3.10. Effectivement, il y a clairement deux type de grains, d'une part des grains notés **A**, de couleur gris-foncé et d'autre part, des grains gris-clairs, notés **B**.



**Figure .3.10. Détail de microstructure de l'échantillon réduit de  $Gd_6UO_{12}$ , avec trois types de zones identifiées comme A, B et C. Des grains nanométriques peuvent être observés dans les zones C.**

Cependant, il y a d'autres zones, notées **C**, où l'on peut distinguer des grains nanométriques. Dans tous les cas, ces zones **C** se trouvent dans des grains de type **B**, Figure .3.11.

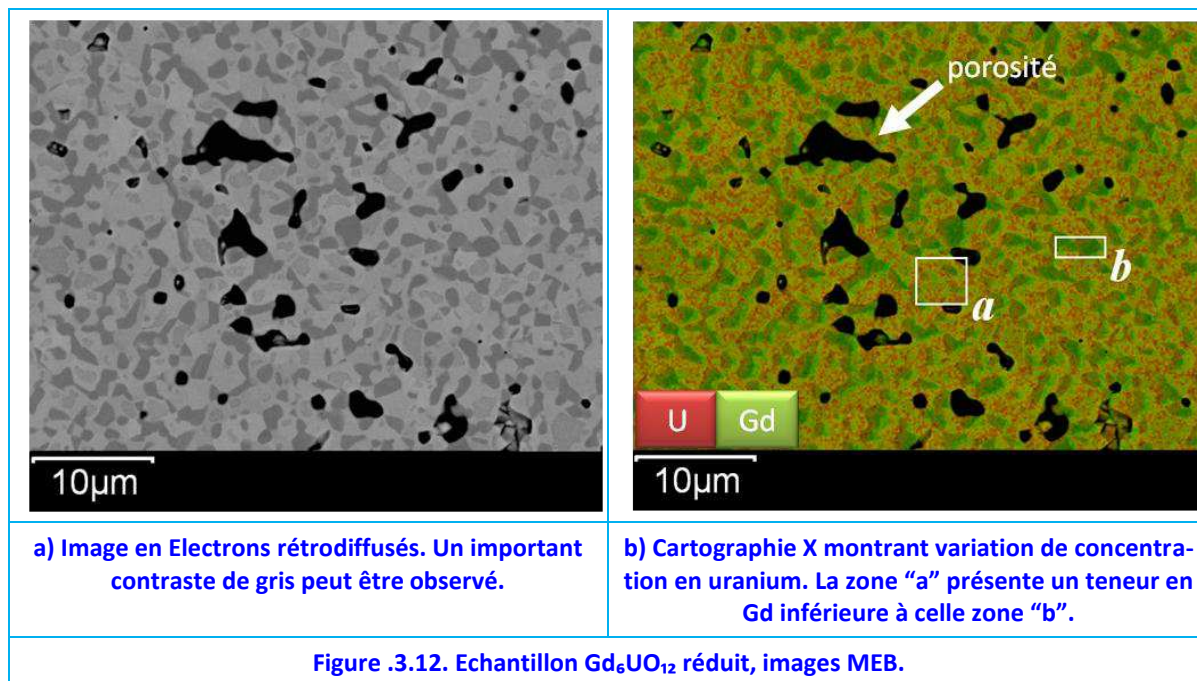


**Figure .3.11. Zones C, grains nanométriques : environs 200 nm.**



### .3.3.2.2. Analyse EDS

Un important contraste de gris peut être observé sur les clichés BSE<sup>69</sup>. L'utilisation de l'EDS<sup>70</sup> a permis d'établir que le  $\delta$ -Gd<sub>6</sub>UO<sub>12</sub>, avec un ratio théorique Gd/M=0,857, était décomposé en formant des grains de (Gd<sub>z</sub>,U<sub>1-z</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3+x</sub> avec un ratio atomique Gd/M supérieur à 0.9 et des grains vraisemblablement d'une solution solide de type (U<sub>1-z</sub>,Gd<sub>z</sub>)O<sub>2-x</sub> avec un Gd/M inférieur à 0.775.



Lors de la réduction il y a des grains plus riches en Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (atteignant mêmes des valeurs de 99%*m*) et des grains plus pauvres en Gd, notamment avec des teneurs centrées autour de 70%*m*. Ces dernières teneurs pourraient éventuellement être dues à la formation d'une phase de type Gd<sub>3-4</sub>UO<sub>x</sub>.

L'ensemble des mesures EDS réalisées sont présentées en Figure .3.13. Les trois types de grains (A, B et C) ont été groupés séparément. Les résultats sont présentés sous forme d'histogramme sur la Figure .3.14. Ces deux dernières figures permettent de statuer que les grains foncées, A (marqués en vert), sont riches en gadolinium (Gd/M  $\cong$  0.9-0.95) tandis que les grains clairs, B (marqués en blanc), sont pauvres en Gd (Gd/M  $\cong$  0.78).

Les zones C, avec ses nano-grains, sont difficiles à analyser, compte tenu de la résolution limitée de l'EDS, supérieure au  $\mu$ m. Cependant, on peut voir que la teneur moyenne de ces zones C se trouve entre les valeurs des Gd/M des zones A et B, Figure .3.14 : ceci est possiblement dû à un mélange de ces deux phases ou bien un résidu de phase delta qui ne serait pas décomposé.

<sup>69</sup> BSE (Backscattered electrons). Imagerie en électrons rétrodiffusés. Ce type d'image permet d'obtenir un contraste chimique et/ou électronique dans le matériau étudié. Les électrons rétrodiffusés traversent une épaisseur d'environ 500 nm dans l'échantillon avant de ressortir.

<sup>70</sup> Système EDS d'Oxford Instruments, type AZTEC Energy X-Max 20 équipé d'un détecteur EDS-SDD de résolution 127 eV sur le Mn (raie K $\alpha$ ), monté sur Microscope FEI (ex-Philips) XL 30 FEG. [Oxford Instruments, 2012][Oxford Instruments, 2013]

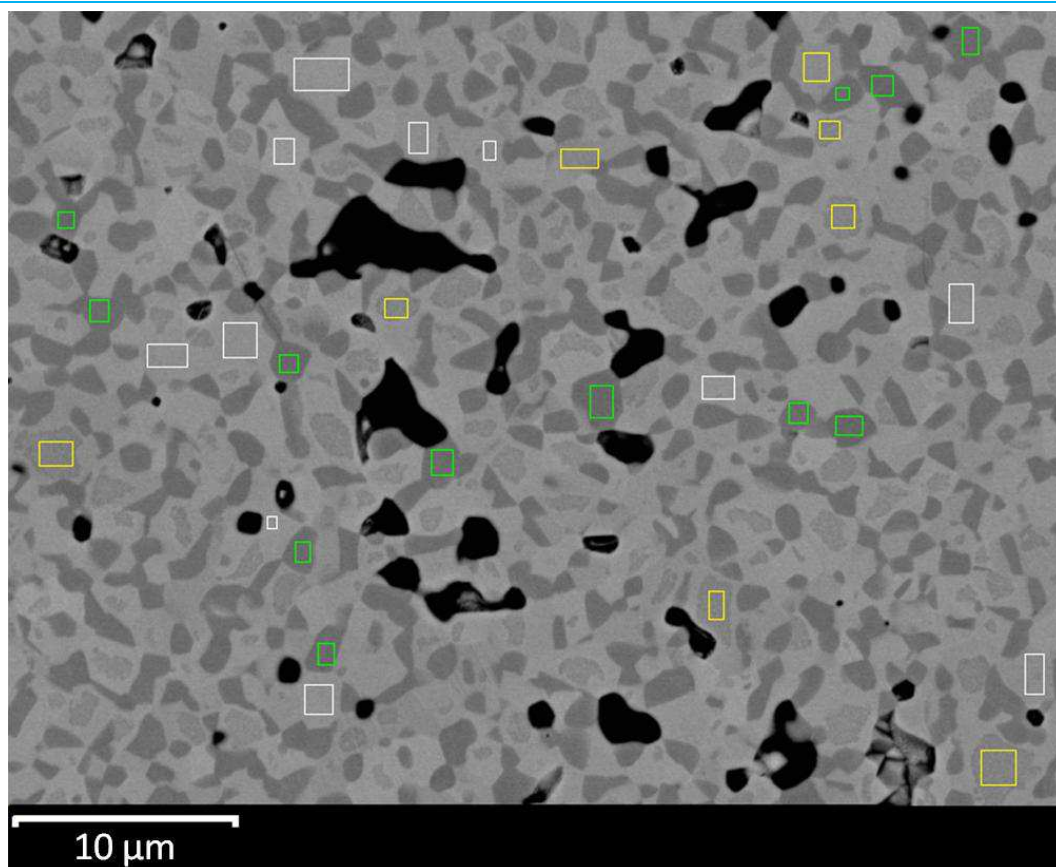


Figure 3.13. Analyse EDS.

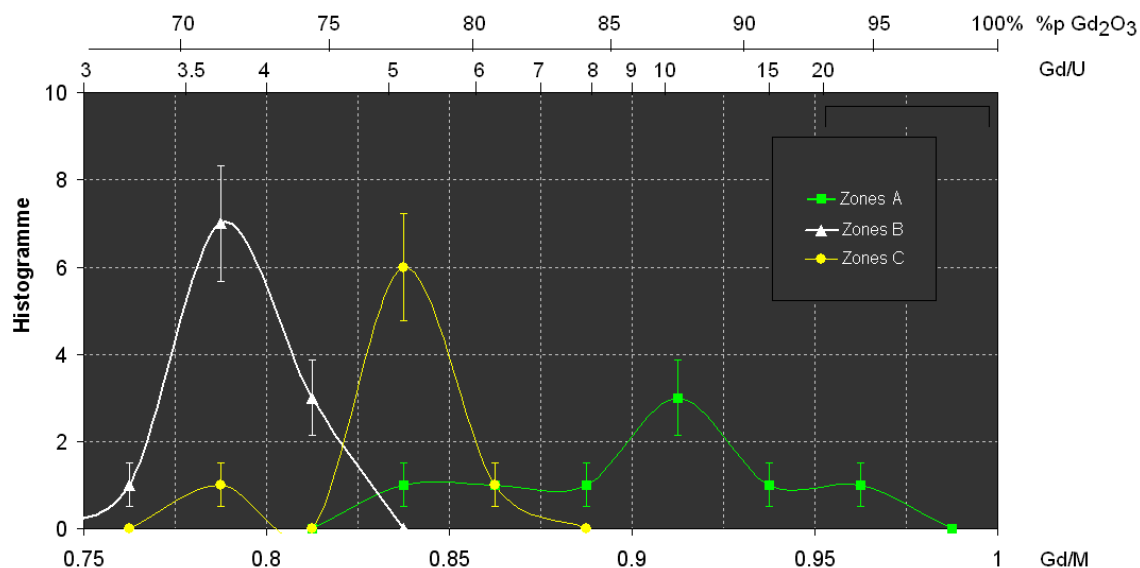
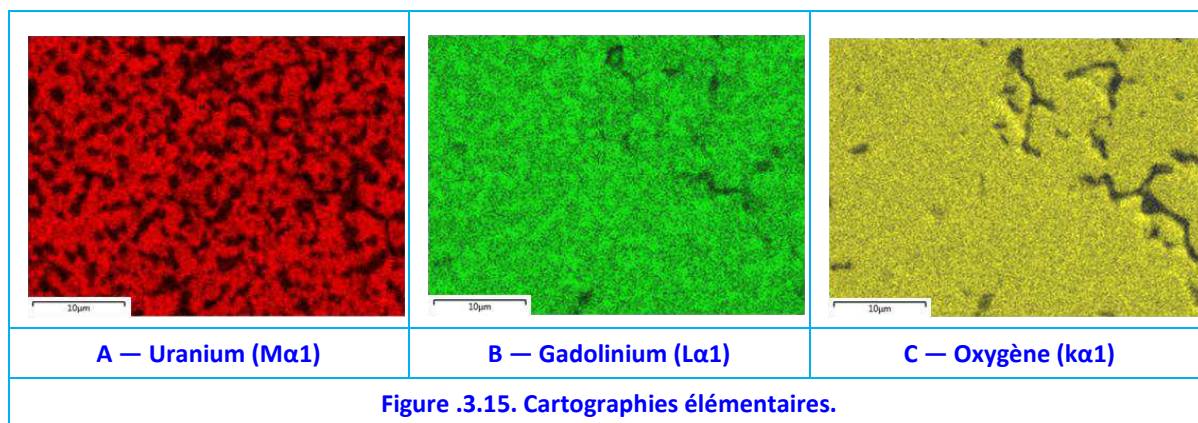


Figure 3.14. histogramme des résultats EDS.

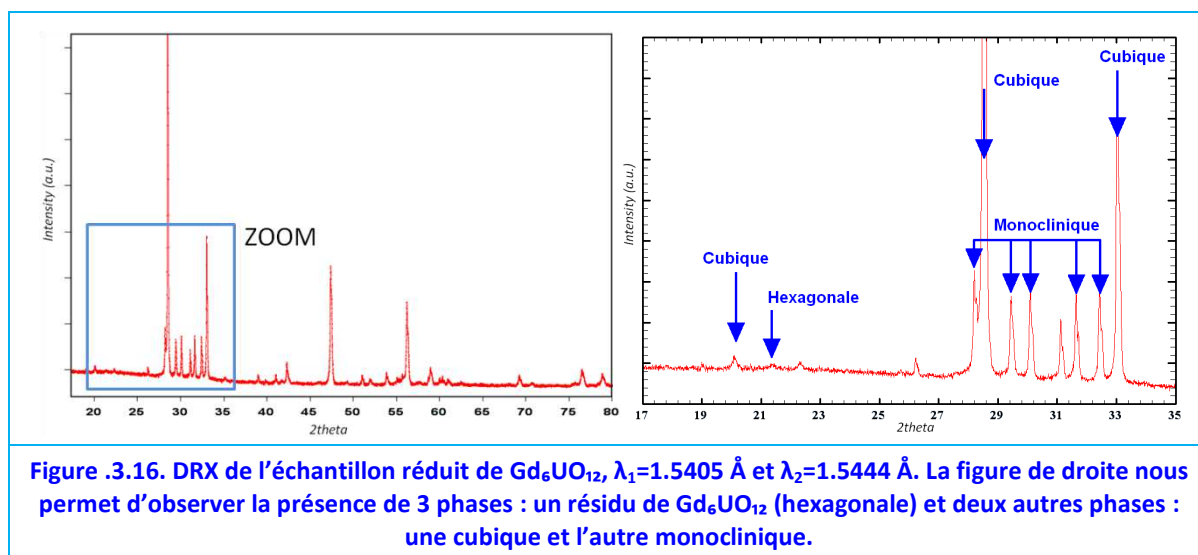
Enfin, la Figure 3.15 montre les cartographies élémentaires. Les pores sont clairement visibles au seuil de l'oxygène. Notons ici que la différence de concentration indique que les cations ont dû diffuser pendant la réduction sur des distances d'au moins 1  $\mu\text{m}$  afin de pouvoir créer les zones hétérogènes des tailles observées à partir d'un échantillon homogène.



### .3.3.2.3. DRX

L'analyse DRX a été faite comme décrit pour l'échantillon  $\delta$ -Gd<sub>6</sub>UO<sub>12</sub>. Le diffractogramme X, de l'échantillon réduit est présenté sur la Figure .3.16. La résolution limitée de l'instrument ne permet pas de réaliser un affinement de Rietveld précis dans ce cas multiphasé. Cependant, il est mis en évidence la présence d'au moins trois phases cristallines :

- Une partie de  $\delta$ -Gd<sub>6</sub>UO<sub>12</sub> résiduelle en très faible quantité (hexagonale),
- Une nouvelle phase monoclinique, très liée au m-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du fait de ses paramètres de maille très proches à ce dernier<sup>71</sup>. Ces paramètres ont été déterminés avec Fullprof à :  $a = 14.09 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.57 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.77 \text{ \AA}$  et  $\beta = 100.2^\circ$ , en bon accord avec les valeurs reportées par [Zhang, 2008] pour le m-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- Une phase cubique avec un paramètre de maille  $a = 5.426 \text{ \AA}$ .



### .3.3.3. Discussion

Sous conditions réductrices (Ar H<sub>2</sub> 5%) la phase  $\delta$ -Gd<sub>6</sub>UO<sub>12</sub> se décompose suite à un traitement thermique pour des températures supérieures à 1200°C et inférieures à 1700°C. Suite à cette décomposition deux phases sont clairement identifiables :

<sup>71</sup> Selon [Zhang, 2008] les paramètres de maille de m-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont :  $a = 14.11(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.577(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.766(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.02(7)^\circ$ .

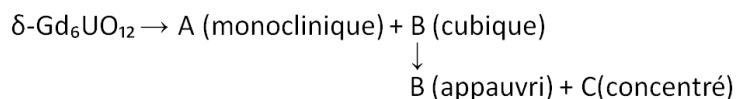
- Une phase cubique, dont les données reportées par Durazzo (Figure .2.11, page 62) sur le paramètre de maille en fonction du rapport Gd/M indiqueraient que cette phase aurait un rapport Gd/M d'environ 0.7. Ainsi, on déduit que les grains pauvres en Gd (grains B), qui selon nos résultats ont des rapports Gd/M autour de 0.78 (soit Gd/U=3.5), sont de structure cubique.

- Une phase monoclinique avec des paramètres de maille comparable au m-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, laquelle serait par élimination, la phase riche en Gd (atteignant mêmes des valeurs de 99% m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selon quelques mesures EDS) (grains A).

Enfin les grains de type C, avec des teneurs proches à Gd/U =6, et l'observation de pics correspondant à une structure hexagonale faibles sur le diffractogramme X, suggèrent que les zones C seraient des résidus de phase delta qui n'auraient pas subi une décomposition complète. Ces nano-grains ne seraient pas encore à l'équilibre thermodynamique. Cependant, une autre explication peut être proposée car ce type de microstructure se trouve toujours au sein des grains de type B. Aussi la petite taille des grains des zones C pourrait indiquer :

- qu'ils se sont formés à des températures plus basses que les grains B, pendant le refroidissement.
- que leur formation est cinétiquement plus lente ou bien se produit après la formation des grains B.

Ces deux arguments suggèrent une démixtion partielle des grains B initialement formés. Si les concentrations moyennes des zones C (riches en nano-grains) est supérieure à celles des grains B, ceci implique que B s'appauvrit en gadolinium au fur et à mesure que les nano-grains sont formés. Le mécanisme proposé pour la décomposition de la phase delta serait le suivant,



où A est une phase monoclinique très riche en Gd, B une phase cubique avec des teneurs initialement autour de Gd/M = 0.78 et C une phase plus riche en Gd que B de structure inconnue. Toutefois, il est possible que certaines phases observées ne soient pas à l'équilibre thermodynamique.

### .3.4. Synthèse

Le  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  se décompose sous atmosphère réductrice entre 1200°C et 1700°C en formant plusieurs phases. La formation d'une phase monoclinique, très similaire au m-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lors du frittage du Gd<sub>6</sub>UO<sub>12</sub> dans les mêmes conditions que l'UO<sub>2</sub> industriel est un fort handicap pour son introduction dans une matrice d'UO<sub>2</sub>. Ces résultats ont fait l'objet d'une première publication, [Pieck, 2012].

Nous ne retiendrons pas cette phase. Par contre sa réduction suggère l'existence d'autres phases à fortes teneurs en Gd, en principe stables sous atmosphère réductrice. Toutefois ces phases se présentent sous forme de petit grains, voire de nano-grains, difficiles à caractériser. Dans la suite nous nous attacherons à les fabriquer et à les caractériser.



La phase  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$  n'est pas cofrittible avec  $\text{UO}_2$ .

La décomposition de la phase delta a mis en évidence l'existence d'autres phases. Leur identification nécessitera de travailler avec d'autres échantillons.

## **.4. Recherche d'Autres Phases dans le Diagramme U-Gd-O**

L'étude du composé  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  a mis en évidence l'existence d'au moins une phase cubique à forte teneur pas clairement identifiée dans la littérature. Cette phase est intéressante car elle devrait être stable sous les conditions de fabrication des pastilles d' $\text{UO}_2$  standard.

### **.4.1. Motivations**

L'objectif de cette section est de déterminer les limites d'existence de ce composé et d'évaluer sa potentialité comme poison consommable. Pour ce faire, des pastilles de différents teneurs en Gd seront fabriquées en respectant les conditions de fabrication industrielle déjà employées pour l' $\text{UO}_2$ .

### **.4.2. Préparation des Echantillons**

#### **.4.2.1. Choix des Teneurs Étudiées**

La revue sur l'état de l'art nous indique que les solutions solides existent jusqu'à des teneurs d'environ 50% m  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Au-delà de cette concentration les paramètres de maille reportés ne sont plus cohérents avec l'existence d'une seule phase. Les solutions solides à concentrations inférieures à 50% m  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ne seront pas étudiées : primo parce que leur concentration relativement faibles nous obligerait à employer des quantités importantes de ces matériaux (comportant des pénalités importantes) et, deuxio parce que leur conductivité thermique ne fait que décroître avec l'ajout de Gd ce qui limite leur application comme poisons consommables.

Ainsi, on a ciblé comme objectif de recenser et de caractériser les phases existantes avec des teneurs supérieures à 50% m  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Les teneurs choisies pour une telle étude sont celles qui se rapprochent des rapports Gd/U de :

- 2.0 (57.3% m  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  – Gd/M=0.67),
- 3.0 (66.8% m  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  – Gd/M=0.75),
- 6.0 (80.1% m  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  – Gd/M=0.86) et,
- 7.0 (82.5% m  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  – Gd/M=0.88).

#### **.4.2.2. Préparation des Echantillons**

Des poudres d' $\text{UO}_2$  (Areva-FBFC, 99.33% m, SS 2.1  $\text{m}^2/\text{g}$ ) ont été oxydées sous air à 400°C afin d'obtenir des poudres d' $\text{U}_3\text{O}_8$  (poudres plus fines, avec 0.3% d'humidité après 24h dans la boîte à gants). Ces dernières ont été mélangées avec des poudres de C- $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (Rhône-Poulenc, 99.99% m, SS 1.8  $\text{m}^2/\text{g}$ ) dans la même boîte à gants et mises dans des creusets en tungstène avec des billes du même matériau.

De l'éthanol a ensuite été ajouté et un cobroyage a été fait avec un broyeur planétaire Fritsch pendant 2h. Le produit a subi un séchage à 60°C dans une étuve. La poudre obtenue a été granulée et pastillée sous forme cylindrique à 400 MPa.

Les pastilles cylindriques crues ont ensuite été frittées pendant 8 heures à 1700°C sous Ar<sup>72</sup> H<sub>2</sub> 5%, Figure .4.1.

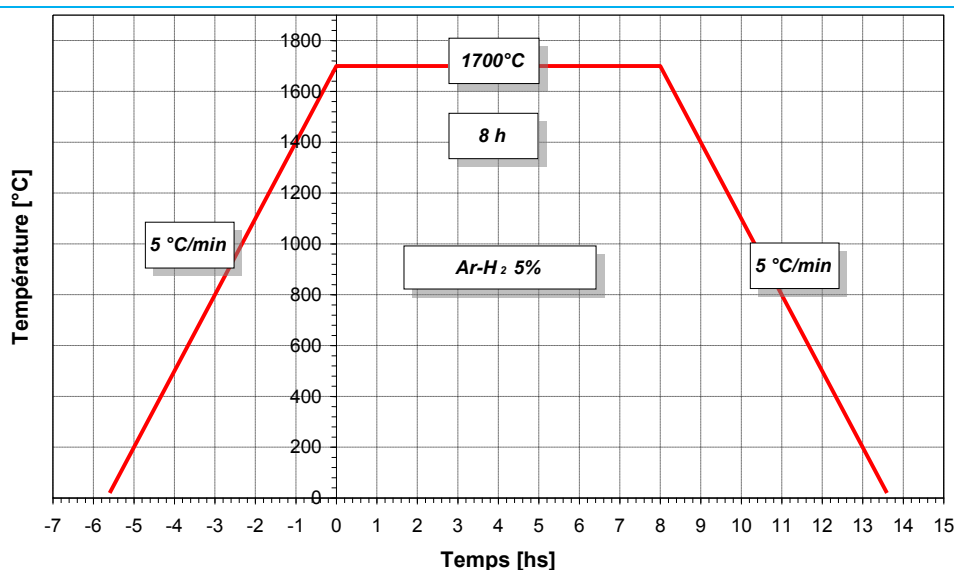


Figure .4.1. Traitement thermique employé lors du frittage.

L'utilisation d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> permet un mélange plus intime que l'utilisation d'UO<sub>2</sub> sous atmosphère réductrice et améliore la densification. Toutefois, un lot spécial (LOT D) à 80% m de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a aussi été fait à partir de poudres d'UO<sub>2</sub> sans oxydation à U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Les pastilles obtenues sont présentées en Figure .4.2. Les pastilles de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présentent une légère contamination superficielle d'uranium produite lors du pressage (LOT G).

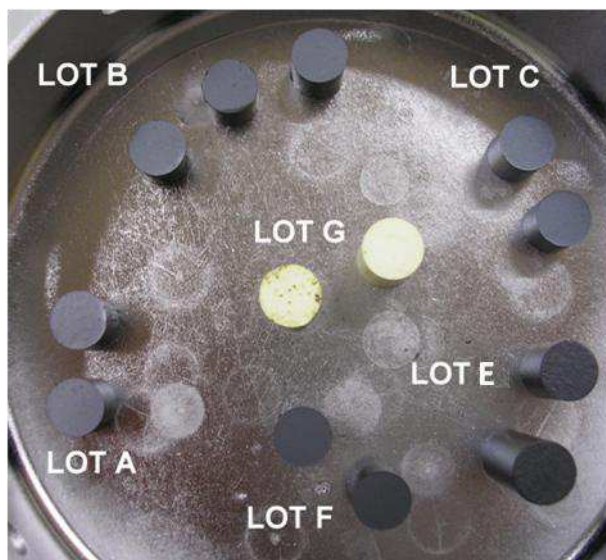


Figure .4.2. Echantillons produit au Laboratoire-UO<sub>2</sub>, à 1700°C, 8h sous Ar H<sub>2</sub> 5%.

Lot A : 56% m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; Lot B : 66% m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; Lot C : 67% m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; Lot E : 80% m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; Lot F : 82% m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; Lot G : 100% m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### .4.3. Détermination des Compositions Globales de Chaque Echantillon

Une fois les pastilles produites, quelles sont vraiment leurs compositions ?

<sup>72</sup> Argon ultra pur, les impuretés sont estimées à 10 ppm d'O<sub>2</sub>.

#### .4.3.1. Présence d'Impuretés

Lors du frittage, la masse des échantillons de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  pur a changé, en moyenne -1.49%. Si l'on suppose que le  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , avec une température de fusion de  $2420^\circ\text{C}$  [Kang, 2007] ne s'évapore pas, alors il n'y a que des impuretés qui ont dû partir, notamment des carbonates.

En effet, le  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  absorbe du  $\text{CO}_2$  de l'air à température ambiante. Ainsi donc, même si le fournisseur indique une pureté de 99.99%*m*, des composés carbonatés peuvent être trouvés dans les poudres de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Trois types de carbonates sont connus pour le Gd :

- $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3$  (carbonate de gadolinium),
- $\text{Gd}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$  (monoxyde de carbonate de gadolinium<sup>73</sup>) et
- $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (dioxyde de carbonate de gadolinium<sup>74</sup>).

Durant le traitement thermique, le carbonate se décompose en monoxyde de carbonate et ensuite en dioxyde de carbonate. La température de décomposition du carbonate est d'environ  $327^\circ\text{C}$ , celle du monoxyde de carbonate de  $577^\circ\text{C}$  et finalement, le dioxyde de carbonate se décompose en sesquioxyde cubique à  $681^\circ\text{C}$  [Shirsat, 2005]. Ces faibles températures de décomposition sont importantes car bien avant le début du commencement de la densification, les carbonates se seront décomposés et auront disparu des échantillons avant d'atteindre les températures d'activation des mécanismes de frittage et de diffusion ( $>1100^\circ\text{C}$ ).

Ainsi, la pureté du c- $\text{Gd}_2\text{O}_3$  est estimée à 98.51%, sauf pour 2 fabrications : le lot D à 80%*m*  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  obtenu à partir d' $\text{U}_3\text{O}_8$  et le lot E à 80%*m* fabriqué à partir d' $\text{UO}_2$ . Ces deux derniers ont été fabriqués plusieurs semaines avant les autres et ont pu ainsi s'oxyder, prendre de l'humidité ou bien capturer plus de  $\text{CO}_2$  que les autres. D'ailleurs, les pertes de masses lors du frittage diffèrent pour ces deux lots par rapport aux autres échantillons, comme cela est présenté sur la Figure .4.3.

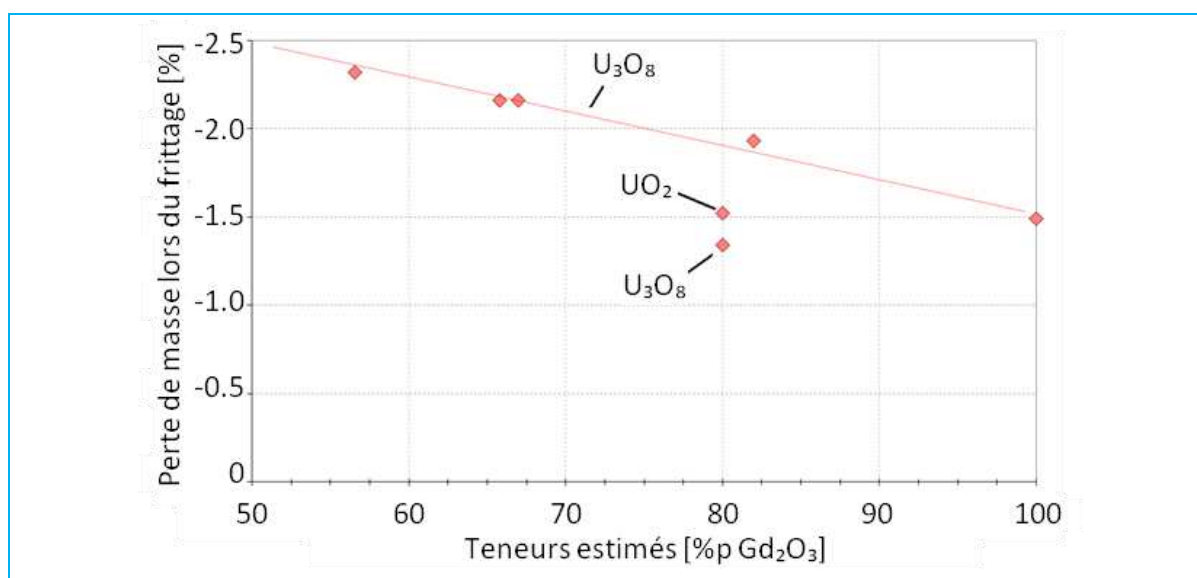


Figure .4.3. Pertes de masses pour les différents lots de fabrication.

<sup>73</sup> De structure quadratique, appartient au group d'espace  $I4/mmm$  [Artini, 2013].

<sup>74</sup> De structure hexagonale, appartient au group d'espace  $P6_3/mmc$  [Artini, 2013].

La pureté de l' $\text{U}_3\text{O}_8$  a été estimée à 99.70% à partir du changement de poids entre le moment juste après sa sortie du four à 400°C et le moment où il a été utilisé pour faire les mélanges des lots A, B, C et F.

#### 4.3.2. Détermination des Teneurs

Les teneurs des fabrications peuvent être déterminées en considérant les puretés des poudres et les pertes de masses. L'état d'oxydation peut aussi être estimé, en prenant en compte les incertitudes.

Dans  $\text{U}_3\text{O}_8$ , la valence moyenne de l'uranium est de +5.33, ainsi une perte de masse supérieure à celle attribuable aux impuretés des poudres, impliquerait une réduction de l'uranium, tandis qu'une perte de masse inférieure, voire même une augmentation, impliquerait une oxydation.

D'après les données de [Lindemer, 1988], présentées en §.3.1, page 64, les poudres devraient se réduire vers un état d'oxydation moyen entre 4 et 5<sup>75</sup>.

Lot	%m $\text{Gd}_2\text{O}_3$	Masse moyenne par pastille [gr]		Variation de masse mesurée	Variation due aux impuretés**	Variation due à perte d'oxygène	Valence estimée du cation $\text{U}^{+}$
		crue	frittée	%	%	%	
A	56.54%	4.5616	4.4556	-2.32%	-0.96%	-1.36%	4.4(6)
B	65.78%	4.0127	3.9259	-2.16%	-1.08%	-1.08%	4.5(4)
C	66.96%	4.2692	4.177	-2.16%	-1.09%	-1.07%	4.5(3)
D*	79.83 %	7.9593	7.8385	-1.51%	-	-	-
E	79.83%	5.0721	5.0042	-1.34%	-	-	-
F	81.97%	3.9497	3.8733	-1.93%	-1.27%	-0.66%	4.5(7)
G	100.00%	5.3185	5.2391	-1.49%	-1.49%	0.00%	-

\* A partir d' $\text{UO}_2$ , \*\*  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Oxydation ; 1.49% pour le  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  et 0.3% pour l' $\text{U}_3\text{O}_8$ . Les incertitudes sont portées sur le dernier chiffre.

**Tableau .4.1. Masses avant et après frittage, variation du poids, et estimation de la valence de l'oxygène.**

Les valeurs obtenues sont en accord avec ces données, les résultats présentés dans le Tableau .4.1, montrent qu'une réduction a eu lieu. Ces valeurs ont été obtenues en considérant que la pureté du  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  est de 98.51% et celle de l' $\text{U}_3\text{O}_8$  de 99.70%. L'écart entre la différence de masse mesurée et celle attendue pour la sublimation des impuretés doit probablement être due à la désorption d'oxygène. La perte d'oxygène permet de calculer la valence moyenne des atomes d'uranium dans la céramique obtenue.

**Tableau .4.2. Composition des échantillons.**

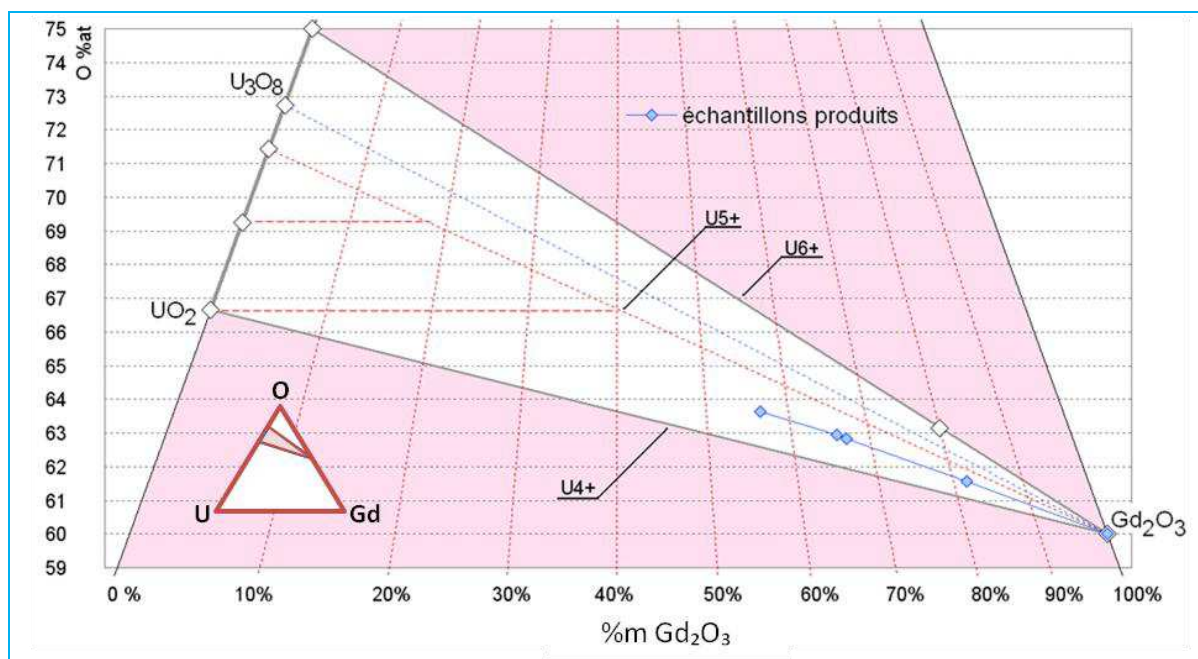
Lot	%m $\text{Gd}_2\text{O}_3$	Gd/M	Gd/U	O/M
A	56.54%	0.660	1.938	1.75
B	65.78%	0.741	2.863	1.70
C	66.96%	0.751	3.019	1.69
D*	79.83%	0.855	5.898	1.61**
E	79.83 %	0.855	5.898	1.61**
F	81.97%	0.871	6.772	1.60
G	100%	1.00	-	1.50

\* A partir d' $\text{UO}_2$ , \*\* estimé avec une valence d'U moyenne de +4.57. Les incertitudes sont portées sur le dernier chiffre.

Ainsi, la valence moyenne des cations d'uranium est estimée autour de +4.5 en bonne concordance avec les données de [Lindemer, 1988] à 1500°C. Ces résultats permettent de

<sup>75</sup> Au moins, celle qui présente des rapports Gd/M < 0.8.

situer nos échantillons dans le diagramme ternaire U-Gd-O, comme illustré sur la [Figure .4.4](#) et résumé dans le [Tableau .4.2](#), où l'O/M a été calculé à partir du rapport Gd/M et de la valence moyenne des cations d'uranium.



**Figure .4.4. Composition des échantillons d'après les variations de masses et pureté déterminées.**

### .4.3.3. Densités Obtenues

La densité de chaque pastille a été calculée à partir de ses dimensions géométriques et de leurs masses. La densité des pastilles crues est toujours autour de  $4.95 \text{ g cm}^{-3}$ , cependant celles des pastilles frittées est plus variable. En règle générale, la densité géométrique des pastilles frittées décroît avec l'ajout de gadolinium, [Tableau .4.3](#).

**Tableau .4.3. Densités avant et après frittage à  $1700^\circ\text{C}$  sous  $\text{Ar H}_2$  5%.**

Lot	%m $\text{Gd}_2\text{O}_3$	Densité géométrique moyenne $\text{g/cm}^3$		
		Crue	Frittée	Variation
A	56.54%	4.94	8.57	73%
B	65.78%	4.84	8.33	72%
C	66.96%	4.91	8.41	71%
D	79.83%	4.82	8.08	68%
E	79.83% *	5.08	8.03	58%
F	81.97%	4.79	7.98	67%
G	100%	4.59	6.70	46%

\* A partir d' $\text{UO}_2$ . Les incertitudes sont portées sur le dernier chiffre.

Les pastilles contenant de l'uranium présentent une dépendance linéaire entre la densité et le pourcentage massique en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Notons aussi que le  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  pur s'éloigne de cette loi, [Figure .4.5](#), ceci est dû à la transformation de phase  $\text{C} \rightarrow \text{B}$ . Le m- $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , après un frittage à  $1700^\circ\text{C}$ , n'a atteint que 80.2% de sa densité théorique.

Finalement, dans le cas des pastilles à 79.8% m, l'utilisation de poudres d' $\text{UO}_2$  conduit vers des densités légèrement plus faibles qu'avec l'utilisation d' $\text{U}_3\text{O}_8$  (-0.6%) même, si avant le frittage, les pastilles crues d' $\text{UO}_2$  étaient 5.4% plus denses du fait de la différence de densité entre l' $\text{UO}_2$  et l' $\text{U}_3\text{O}_8$ .

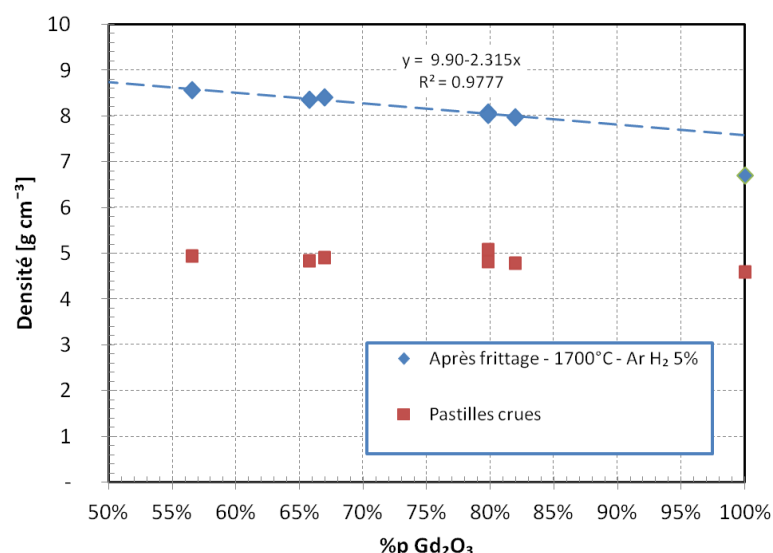


Figure 4.5. Densités géométriques des échantillons avant et après frittage.

#### 4.4. Caractérisations des Fabrications

Après avoir été mesurés pour établir leur densité géométrique, les échantillons ont été découpés et polis jusqu'à avoir une surface de type miroir en employant une suspension diamantée et nettoyés dans un bain à ultrason d'acétone. Ensuite, ils ont été observés au microscope optique et au MEB. Les images MEB ont été obtenues en employant un Microscope FEI - XL 30 FEG<sup>76</sup>. Des mesures EDS ont été conduites avec un Système EDS d'Oxford Instruments, type AZTEC Energy X-Max 20 équipé d'un détecteur EDS-SDD de résolution 127 eV sur le Mn (raie K $\alpha$ )<sup>77</sup>, monté sur le microscope FEI.

Ensuite des caractérisations DRX au Laboratoire- $\text{UO}_2$  (CEA Cadarache)<sup>78</sup> ont été conduites avec un diffractomètre « D8 Advance Bruker ». La source de rayons X est une anode en cuivre, donc  $k_{\alpha 1}=1.54056 \text{ \AA}$  et  $k_{\alpha 2}=1.5444 \text{ \AA}$  (de type Kristalloflex K760A2, d'une puissance maximale de 3000 W). Les DRX ont été réalisées en employant un filtre de nickel pour éliminer les rayons X émis par la bande K $\beta$  du cuivre. Le pas utilisé est de  $0.01^\circ$  avec un temps de comptage de 1s ou de 5s par pas.

Dans le but d'affiner les structures cristallines, des échantillons des lots E, F et G ont été analysés au synchrotron ESRF, avec des rayons X monochromatiques de longueur d'onde  $\lambda = 0.141956^{+0.000001} \text{ \AA}$ . Les mesures ont été réalisées sur la ligne de lumière ID15B en mode transmission. Pour cette expérience, des disques de 8 mm de diamètre et 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été polis sur ses deux faces comme décrit ci-dessus. Le faisceau de rayons X étant de 87.34 keV. Une centaine de clichés de  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  ont été réalisés sur chaque échantillon avec un détecteur Pixium 2D plat. Le temps d'acquisition fut fixé à 40s par image. Pour chaque échantillon, les images obtenues ont été moyennées et converties afin d'obtenir un diffractogramme 1D en employant le logiciel Fit2D [Hammersley, 1999], la résolution finale du diffractogramme est de  $0.005^\circ$ .

<sup>76</sup> FEI, ex-Philips Co.

<sup>77</sup> Le même que celui utilisé pour l'étude de la phase  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$  [Oxford Instruments, 2012][Oxford Instruments, 2013].

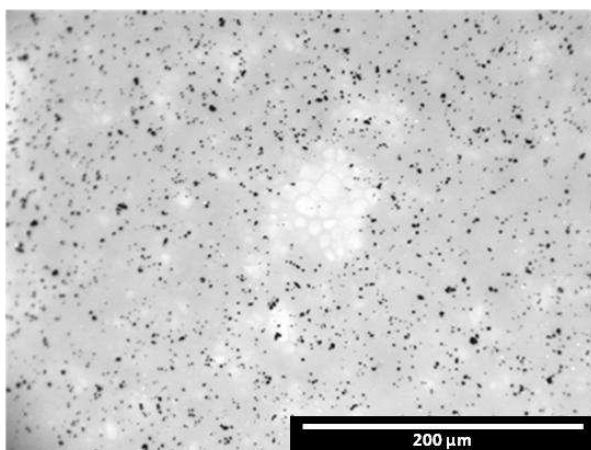
<sup>78</sup> Laboratoire- $\text{UO}_2$ , Bât 315, CEA-Cadarache, 13118, Saint Paul lez Durance, France.



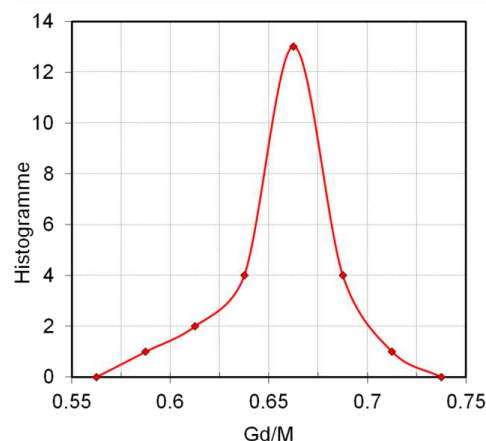
Dans les paragraphes suivant sont présentés les résultats obtenus pour chaque lot.

#### .4.4.1. Echantillon 56.54% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ (LOT A)

L'échantillon de couleur noire avec des reflets gris présente une matrice comportant quelques inhomogénéités qui sont observables par leur contraste de couleur (zones claires), [Figure .4.6](#). Globalement la porosité est élevée, d'environ 6% (94 %DT), ceci impliquerait une densité théorique autour de  $9.1 \pm 0.1 \text{ g cm}^{-3}$ . L'échantillon a une bonne tenue mécanique.

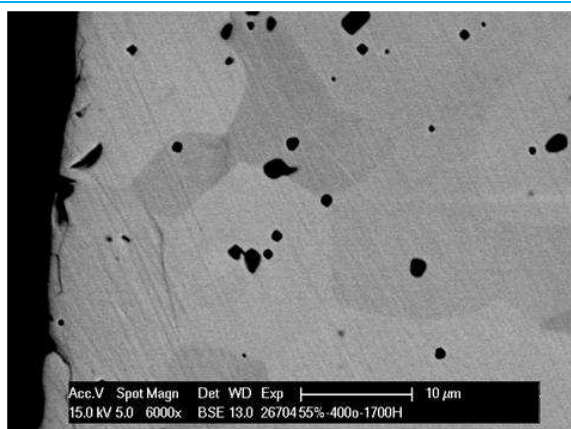


**Figure .4.6. Lot A - Echantillon 56.54% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ .**

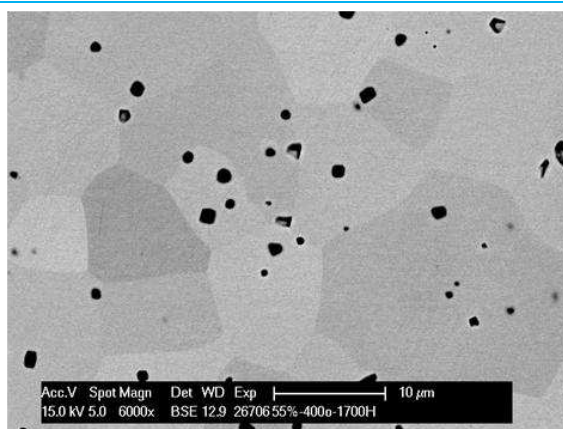


**Figure .4.7. EDS du Lot A.**

Les images MEB obtenues sur cet échantillon ont permis de constater que certains pores sont facettés. Ils se trouvent généralement au sein des grains, comme on peut le voir sur la [Figure .4.8](#). La porosité sur les images MEB est comprise entre 1.4 et 1.7%.



**A — Périphérie de pastille – Lot A.**



**B — Centre de pastille – Lot A.**

**Figure .4.8. Echantillon 56.5%  $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{U}_3\text{O}_8$  ( $\text{Gd}/\text{U}=1.9$ ). Clichés MEB, mode BSE (électrons rétrodiffusés).**

Sur les deux images de la [Figure .4.8](#), les pointés EDS montrent un rapport Gd/M moyen entre 0.65 et 0.675 en parfait accord avec le [Tableau .4.2](#) ( $\text{Gd}/\text{M} = 0.66$ ), [Figure .4.7](#). Cependant, deux types d'inhomogénéités sont observables, il s'agit dans les deux cas d'amas riches en uranium : les amas de porosité et les zones de fissuration.

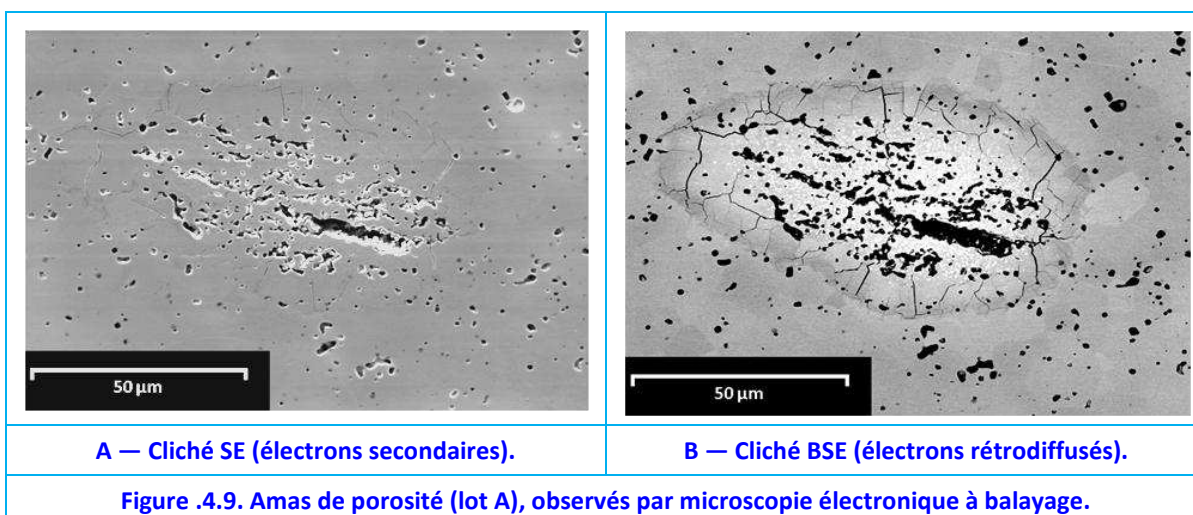
##### .4.4.1.1. Amas de porosité et Zones Biphases

Le premier type à être observé, du fait de leurs tailles relativement importantes, sont les « amas de porosité », [Figure .4.9.A](#). Ce sont des zones où il y a une importante concentration de pores : d'environ 20-25%. La taille de ces domaines est variable, allant jusqu'à 200

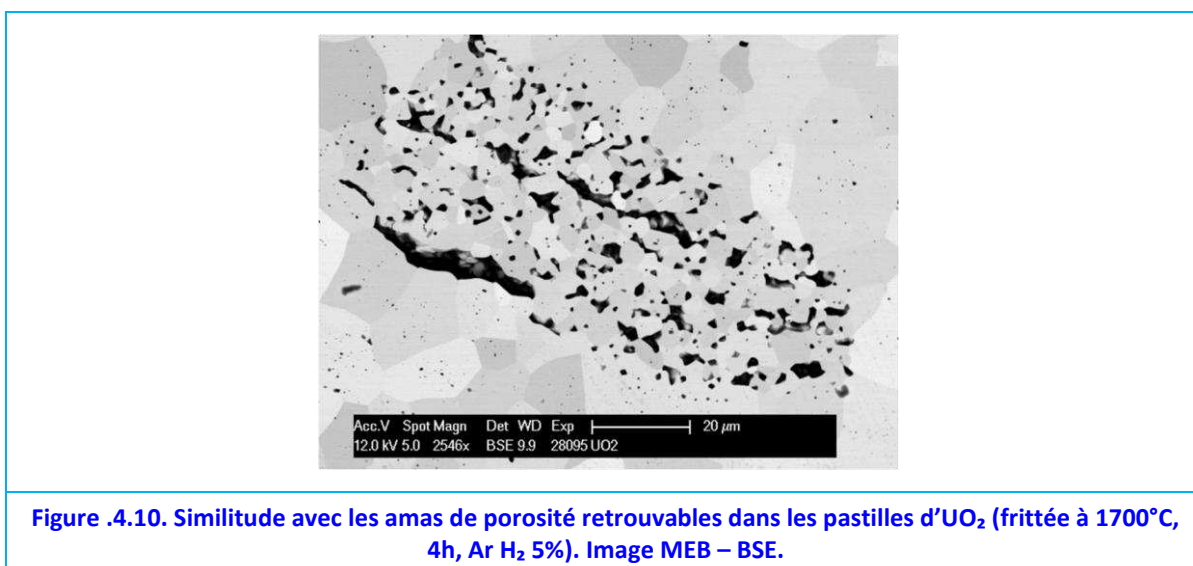


$\mu\text{m}$  de largeur.

L'étude en mode BSE permet d'apprécier des fissurations importantes. Si on fait l'hypothèse que pendant le frittage, le solide se trouve en équilibre mécanique, alors ces fissures se sont produites vraisemblablement lors du refroidissement de l'échantillon. Ceci serait dû à un retrait thermique de l'amas plus important que celui de la matrice, [Figure .4.9.B](#).



Ces amas ressemblent beaucoup aux amas de porosité qui peuvent être observés suite au frittage des pastilles d' $\text{UO}_2$ <sup>79</sup> à partir de poudres d' $\text{UO}_2$  légèrement oxydées<sup>80</sup>, [Figure .4.10](#). Dans ces cas, les poudres d' $\text{UO}_{2+x}$  peuvent contenir un peu d' $\text{U}_3\text{O}_8$ . Pendant le traitement thermique de frittage sous conditions réductrices, la réduction de l' $\text{U}_3\text{O}_8$  à  $\text{UO}_2$  peut ne pas être complètement atteinte avant le commencement de la densification : localement il se produit un retard de la réduction. L' $\text{U}_3\text{O}_8$  se réduit par la suite, mais cette transformation comporte un changement de la densité théorique de 8.38 à 10.98  $\text{g cm}^{-3}$  (environ -24% en volume) et entraîne l'apparition de porosité du fait que la matrice est déjà densifiée.

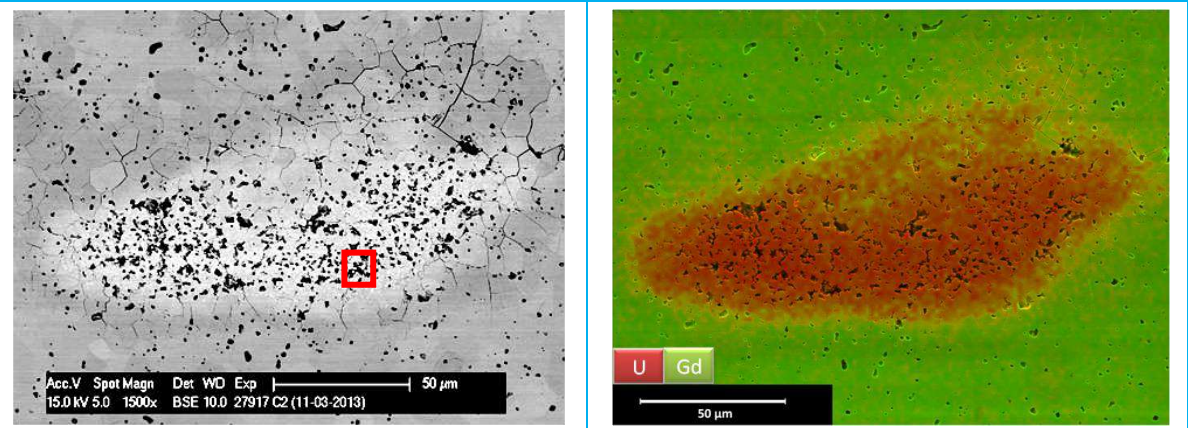


<sup>79</sup> Ces pastilles sont issues des études menées en §.4.5.

<sup>80</sup> Du fait de leur stockage sous air.

L'analyse EDS des amas de porosité révèle qu'il s'agit d'amas riches en uranium, car si la matrice à un rapport Gd/M moyen autour de 0.66, ces amas présentent des rapports Gd/M aux alentours de 0.2, [Figure .4.11.B](#). Cela est aussi cohérent avec la présence de résidus d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> pendant la densification : la diffusion du Gd dans U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> est très faible selon [\[Kim, 2001\]](#) et [\[Ravindran, 1998\]](#) a montré que ceci reste vrai jusqu'à au moins 800°C (cf. §.2.4, page 60).

L'image en mode BSE, [Figure .4.11.A](#), permet de mettre en évidence une certaine décohesion au niveau des joints de grains qui entourent l'amas. Par ailleurs, quelques contours facettés sur quelques pores laissent supposer l'occurrence d'arrachements de grains lors du polissage mais ceci ne peut pas être confirmé.

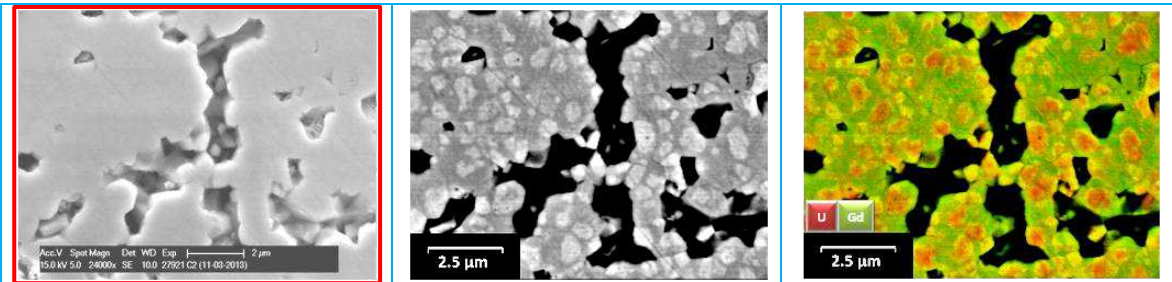


A — Cliché SE. Le détail est présenté en [Figure .4.12](#)

B —Cartographie X.

**Figure .4.11. Amas de porosité.**

On peut également apprécier des hétérogénéités à l'intérieur des amas de porosité. Ces hétérogénéités ne sont pas observables en mode électrons secondaires, [Figure .4.12.A](#), mais avec les électrons rétrodiffusés, [Figure .4.12.B](#). Une cartographie X, permet de mettre en évidence un domaine biphasé à l'intérieur de ces amas riches en uranium, dans lesquels les grains plus pauvres en Gd ont un rapport  $Gd/M = 0.09 \pm 0.01$ <sup>81</sup> ( $6.2 \pm 1.1\% m Gd_2O_3$ ) tandis que la matrice plus riche en Gd a quant à elle un ratio  $Gd/M = 0.24 \pm 0.01$  ( $17.4 \pm 0.9\% m Gd_2O_3$ ), [Figure .4.12.C](#).



A — Cliché électrons secondaires.

B — Cliché électrons rétrodiffusés.

C — Cartographie X.

**Figure .4.12. Centre biphasé d'un amas de porosité, le ratio Gd/M moyen est de 0.196**

D'après le diagramme de phases de [\[Beals, 1969\]](#), ceci devrait être un mélange d'UO<sub>2</sub> et

<sup>81</sup> Les valeurs indiquées avec  $\pm$  représentent l'écart type des 4 mesures réalisées sur différents grains. Ils ne représentent pas correctement l'incertitude instrumentale. Celle-ci a deux contributions : une due à la résolution spatiale ( $>1 \mu m^2$ ) et l'autre à la quantification élémentaire (estimée de l'ordre de 1% at).

de solution solide (U,Gd)O<sub>2</sub>. Cependant, l'existence de cette démixtion a aussi été reportée dans la littérature par [Ohmichi, 1981], mais à partir d'un rapport Gd/M compris entre 0.03 et 0.04. L'auteur avait attribué cette démixtion au fait que la réaction n'avait pas été complète<sup>82</sup>. D'après Ohmichi, les deux phases sont des fluorines. L'existence d'une zone de démixtion à faibles teneurs, aussi appelée « gap de miscibilité » [Desgranges, 2012], a aussi été observée pour d'autres lanthanides : dans le système U-Eu-O [Fujino, 1990] et dans le système U-Nd-O par [Marcet, 2010] et [Dottavio, 2013] entre autres.

Les résultats EDS permettent d'établir que dans la phase la plus pauvre en Gd, dorénavant appelée F1, il y a en moyenne un atome de Gd tous les dix atomes d'U tandis que dans la phase plus riche il y en a trois tous les dix atomes d'U. On appellera cette dernière phase F2, par analogie à la fluorine des solutions solides.

La frontière entre ce domaine biphasé et la matrice 56%*m* Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a aussi été étudiée. La transition entre F2 et la matrice, que l'on appellera C2, est observable avec le microscope optique, Figure .4.13.

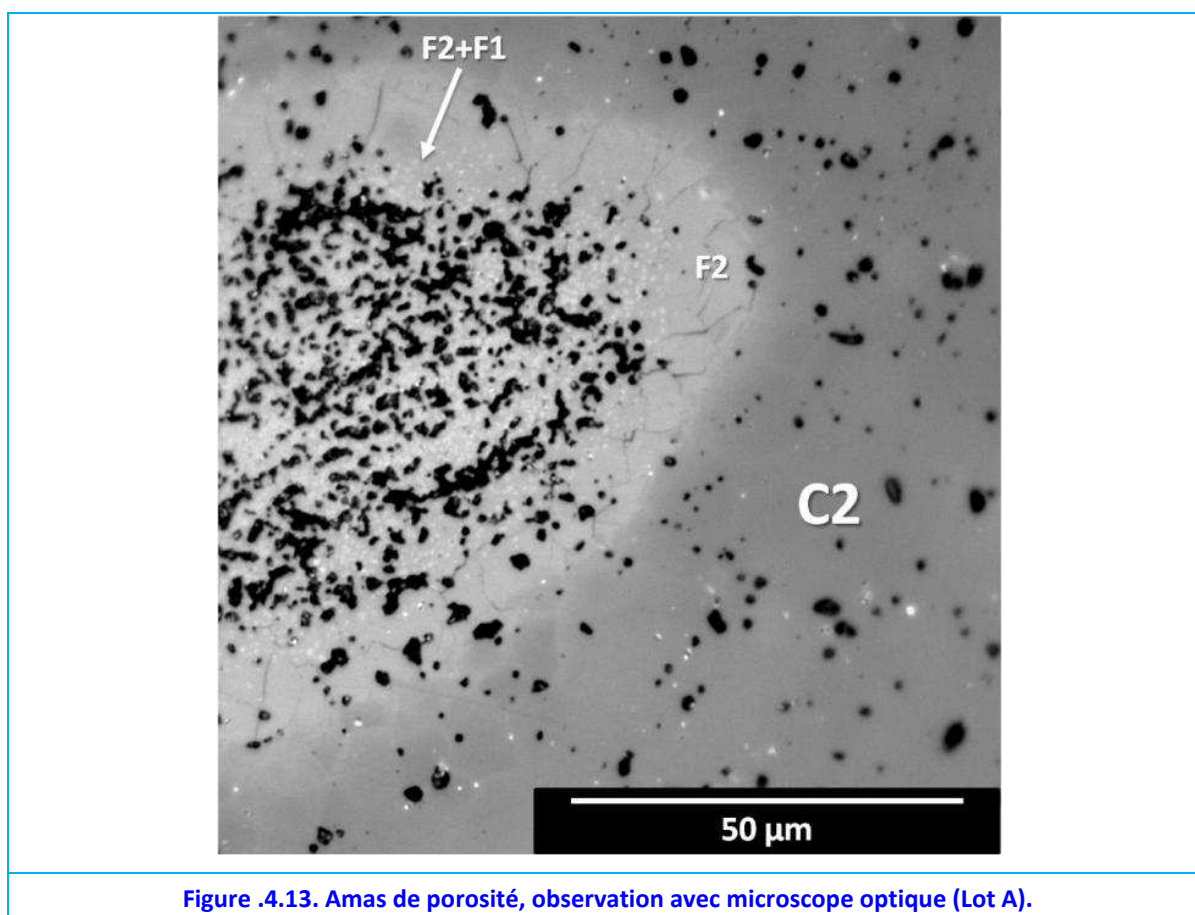


Figure .4.13. Amas de porosité, observation avec microscope optique (Lot A).

L'étude avec le microscope électronique révèle que cette frontière présente non seulement de la fissuration mais souvent un halo de contraste de couleur grise marqué, Figure .4.9.B. La Figure .4.14 présente cette interface : un amas de F1 est indiqué A, la décohé- sion des grains est indiquée B, des pores – ou bien les zones d'arrachement de grains- sont marquées C et une fissure D.

<sup>82</sup> Frittage à 1800°C pendant 4h sous un courant d'H<sub>2</sub>.



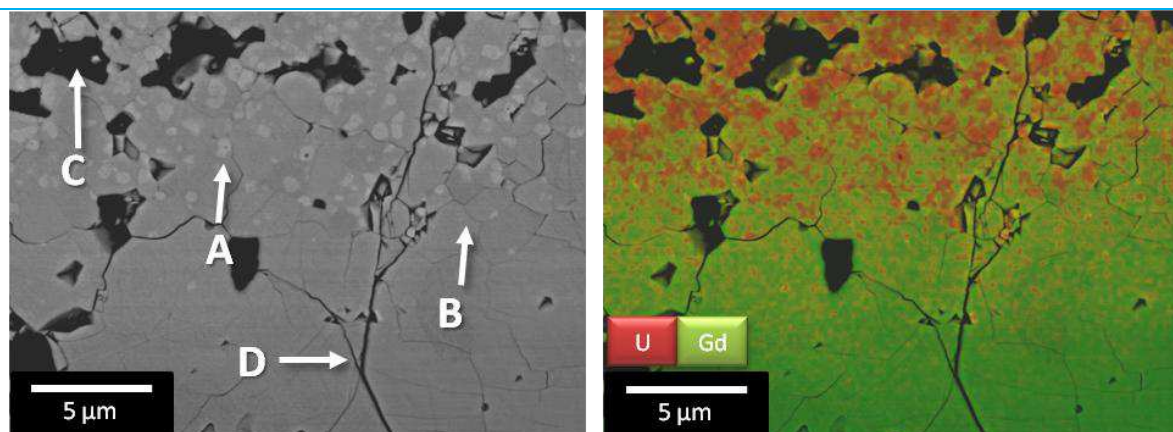


Figure .4.14. Interface C2-F2/F1. A gauche cliché MEB, BSE : A – amas F1 ; B – décohésion des joints de grains ; C – Pores ou grains arrachés ; D - Fissures. A droite cartographie X, en rouge l'uranium, en vert le gadolinium.

Des analyses EDS sont présentées sur la Figure .4.15 et résumées sur la Figure .4.16. Ces analyses montrent un changement du rapport Gd/M assez marqué. Les valeurs supérieures des rapports Gd/M trouvées pour la phase F2 sont d'environ 0.36 (27.5% $m$   $Gd_2O_3$  -  $Gd_1U_2O_x$ ), tandis que la phase C2 semble apparaître aux environs de Gd/M = 0.50 (soit 40% $m$   $Gd_2O_3$  -  $Gd_1U_1O_x$ ).

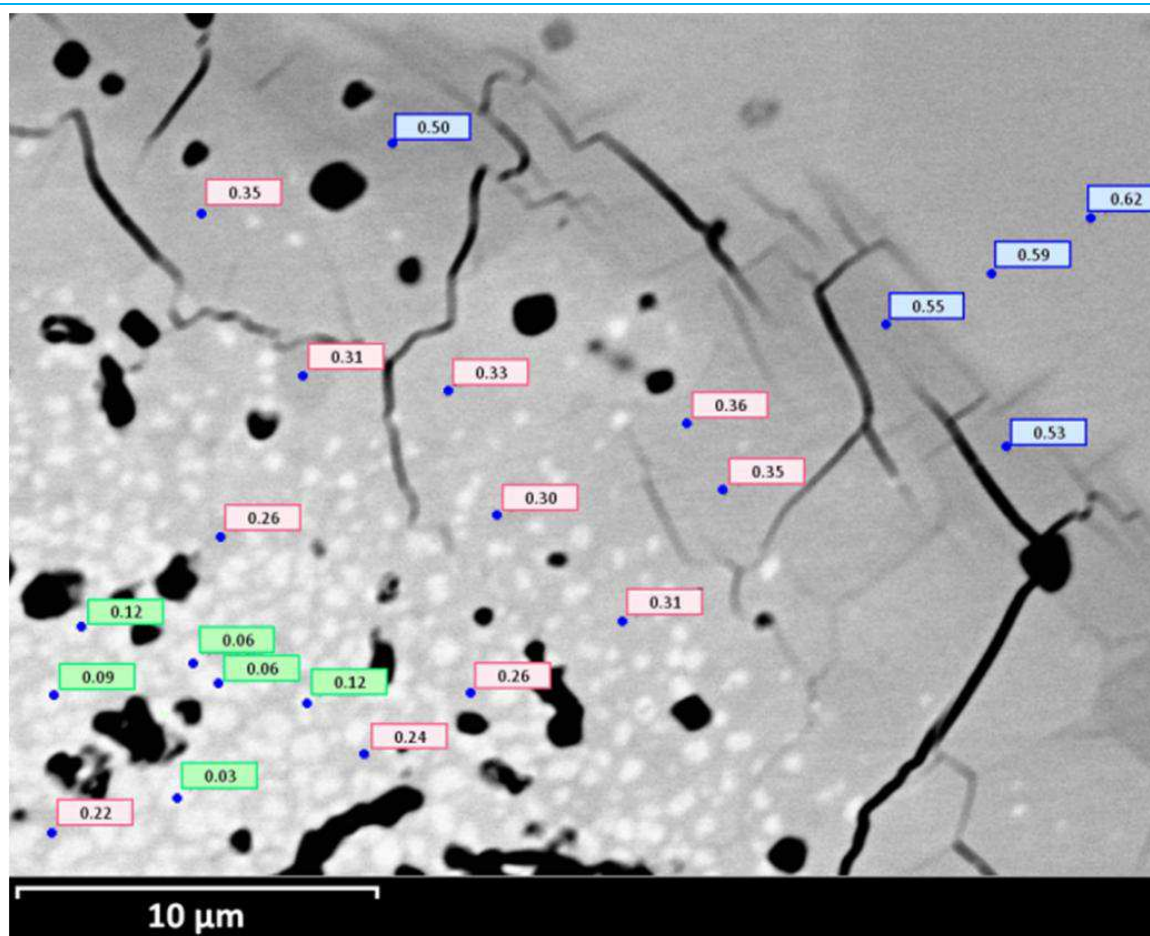
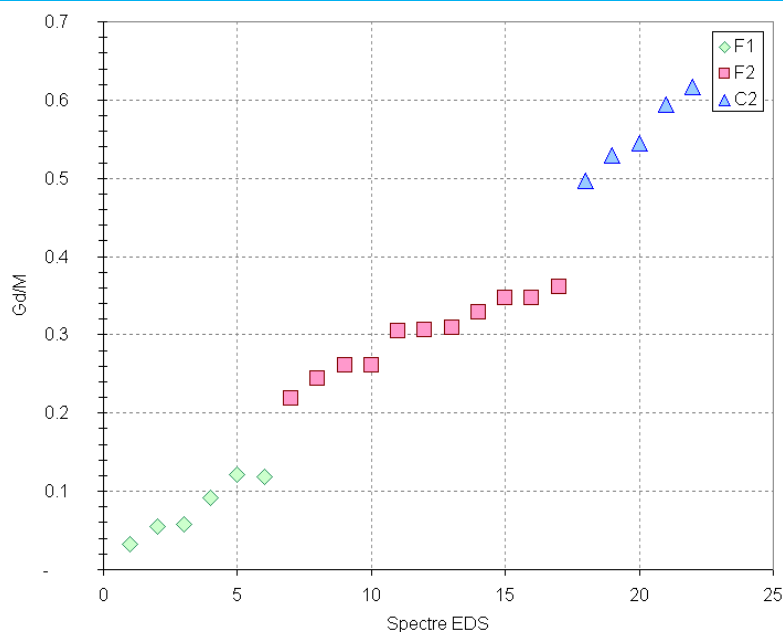
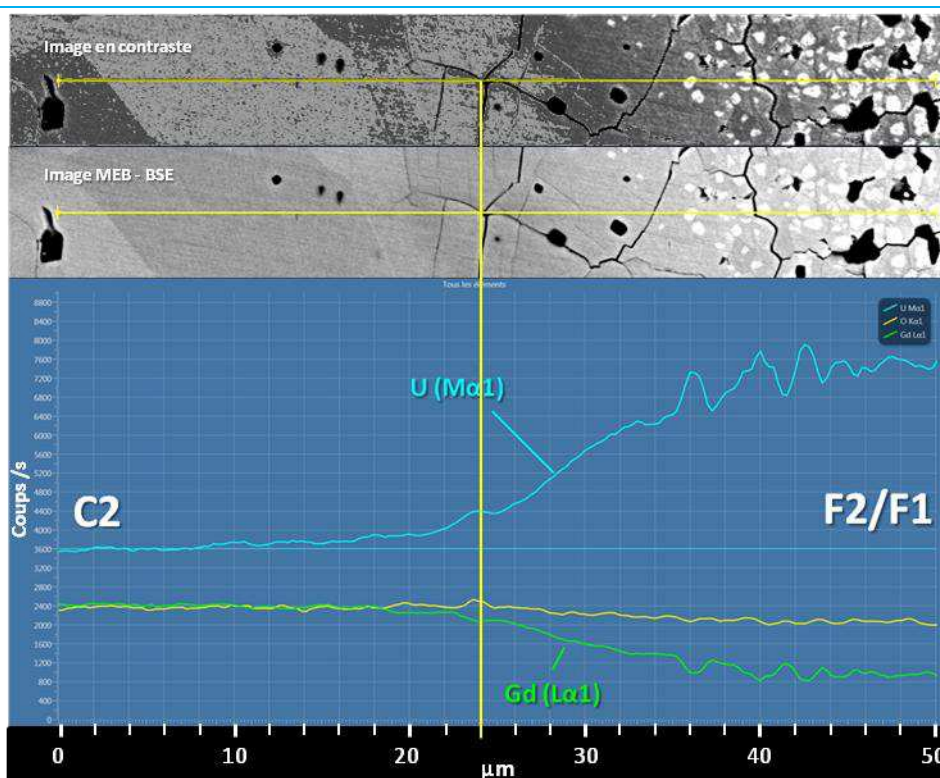


Figure .4.15. Pointés EDS montrant le rapport Gd/M obtenu (lot A).



**Figure .4.16. Présentation des rapports Gd/M par ordre croissant. Le changement F1/F2 se produit entre 0.12 et 0.22**

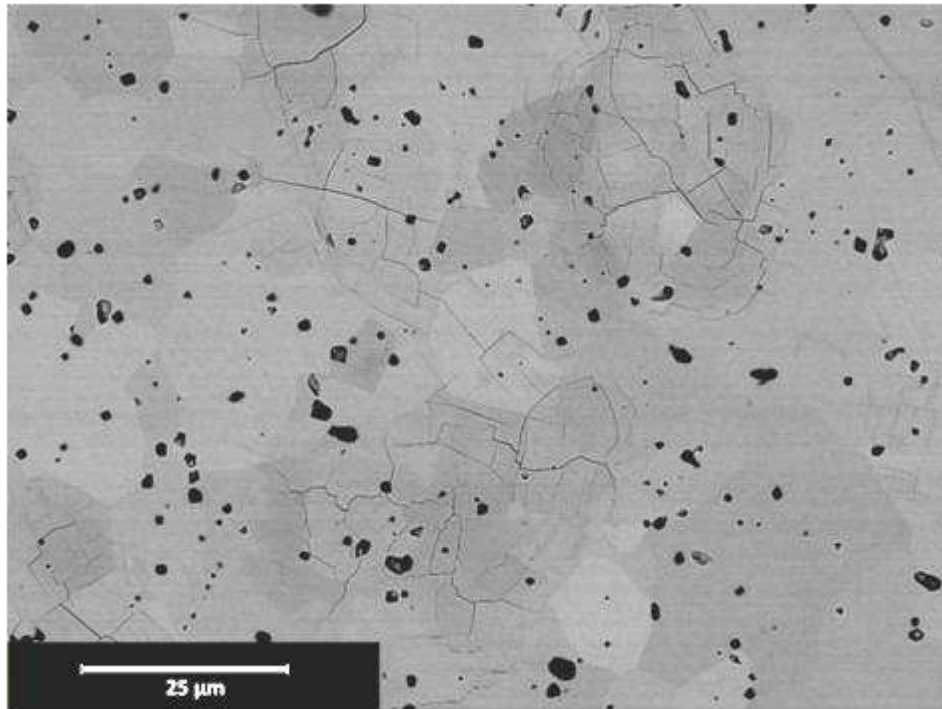
Les profils EDS réalisés sur ce type de frontière ne permettent pas de conclure s'il s'agit vraiment de deux phases différentes dû à l'occurrence des fissurations qui introduisent du bruit sur la mesure. La Figure 4.17 montre un des profils obtenus. La transition entre C2 et la zone biphasée F2/F1 s'étend sur 14  $\mu\text{m}$  environ. Le centre de l'amas de porosité biphasé est clairement identifiable à droite de l'image. La matrice C2 se trouve du côté gauche de l'image. Entre ces deux domaines, la transition de concentration est monotone, sauf à  $x=24 \mu\text{m}$ , où l'on observe une fissure, Figure 4.17.



**Figure .4.17. Profil EDS d'un amas de porosité (lot A), en cyan le profil U et en vert le profil Gd, le profil jaune est celui de l'oxygène.**

#### .4.4.1.2. Zones de fissuration

Le deuxième type d'inhomogénéité observable consiste en des fissurations très localisées, illustrées sur la [Figure .4.18](#). Une cartographie X de ces zones démontre que ces fissurations se produisent là où la concentration en gadolinium est inférieure à celle de la matrice, [Figure .4.19](#). En effet, les analyses EDS montrent que leur rapport Gd/M est autour de 0.50 ( $\text{GdUO}_{35+x}$ ) et 0.60 ( $\text{Gd}_3\text{U}_2\text{O}_{85+x}$ ) donc avec des teneurs entre 40 et 50%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .



**Figure .4.18. Fissurations localisées, lot A (cliché MEB – mode électrons secondaires).**

Une interface claire entre des grains de différentes teneurs n'est pas observée. Il s'agirait donc d'une même phase, avec une concentration en gadolinium mal répartie. Ceci serait dû à une mauvaise diffusion cationique. Il faut noter que ces rapports Gd/M sont proches de 0.57, c'est-à-dire, de  $\text{Gd}_4\text{U}_3\text{O}_{12}$ , il pourrait donc être la signature d'un autre composé à haute température, mais ceci n'a pas pu être confirmé.

Si l'on considère que la pastille se trouve à l'équilibre mécanique à haute température, alors les fissurations se sont produites lors du frittage, pendant le refroidissement. Le retrait des grains pauvres en gadolinium serait plus important que celui de la matrice, ce qui induirait des fissurations, comme cela est aussi observé dans les amas de porosité. En conséquence, la dilatation thermique des grains avec un ratio Gd/M bas serait plus importante que celle de la matrice de ratio Gd/M haut, ce qui n'est pas en accord avec la littérature pour les faibles teneurs (0-30%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ), [\[Wada, 1973\]](#)[\[Chotard, 1986\]](#)[\[Une, 1986\]](#).

Enfin, notons ici que le niveau de contraste de gris n'est pas nécessairement lié à la teneur en gadolinium, [Figure .4.19](#).



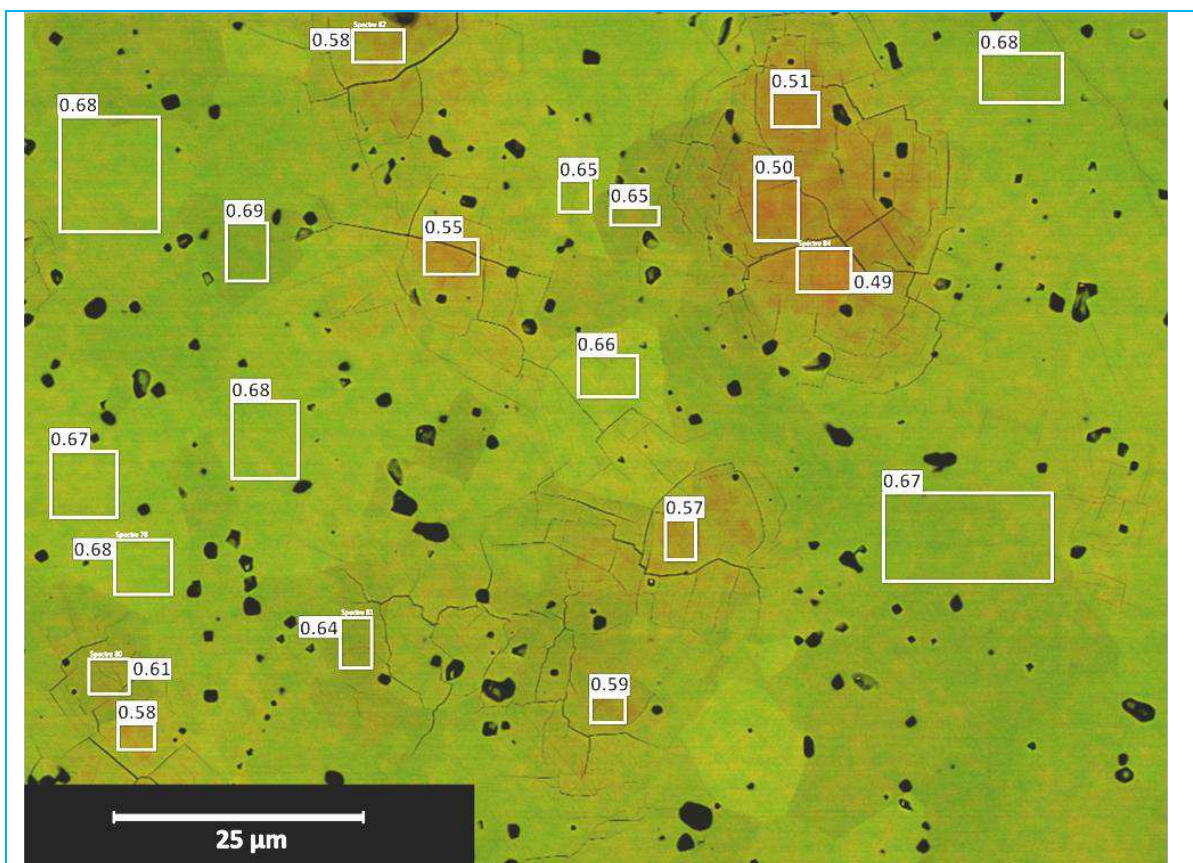


Figure 4.19. Cartographie X des zones présentant des fissurations locales, les ratios Gd/M sont présentés (lot A).

Les analyses DRX montrent que le lot A (56.5% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ ) présente une phase principale de type fluorine avec un paramètre de maille de 5.438(6) Å, déterminé par analyse de Rietveld<sup>83</sup>.

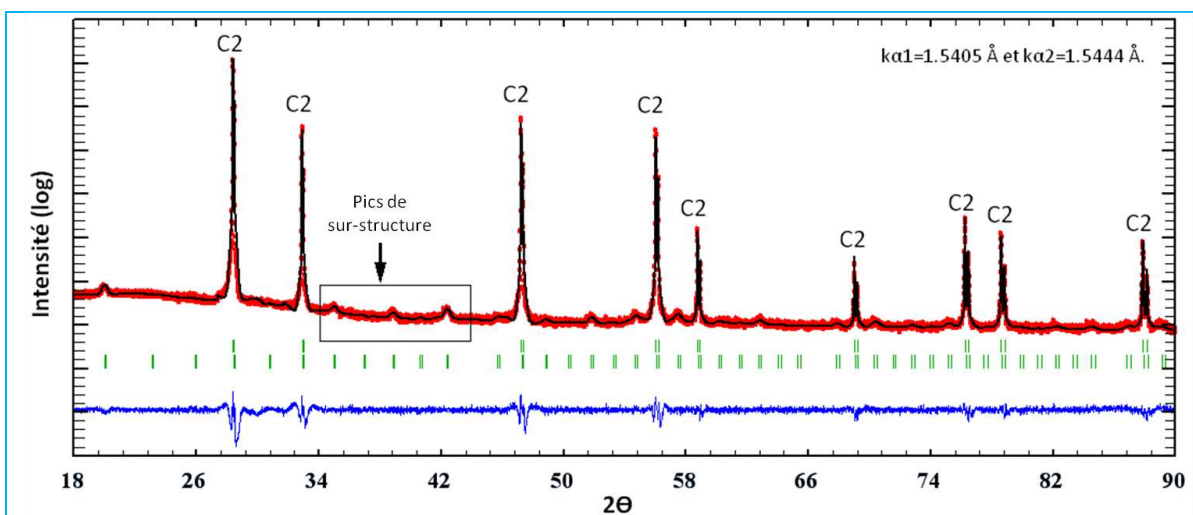


Figure 4.20. Analyse de Rietveld sur échantillon du Lot A (56.5% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ ) [ $\lambda_{a1}=1.54056$  Å et  $\lambda_{a2}=1.5444$  Å].

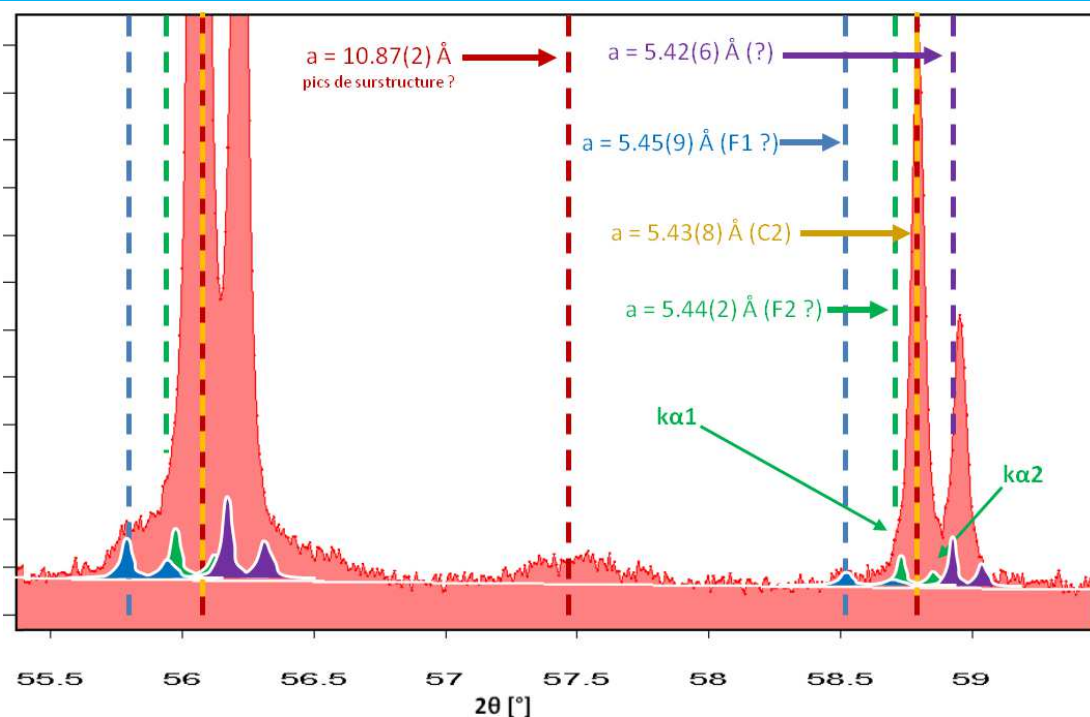
Une deuxième structure se présente avec un paramètre de maille d'environ 10.87 Å, soit

<sup>83</sup> En employant le logiciel FULLPROFF - [Rodriguez-Carvajal, 1990]

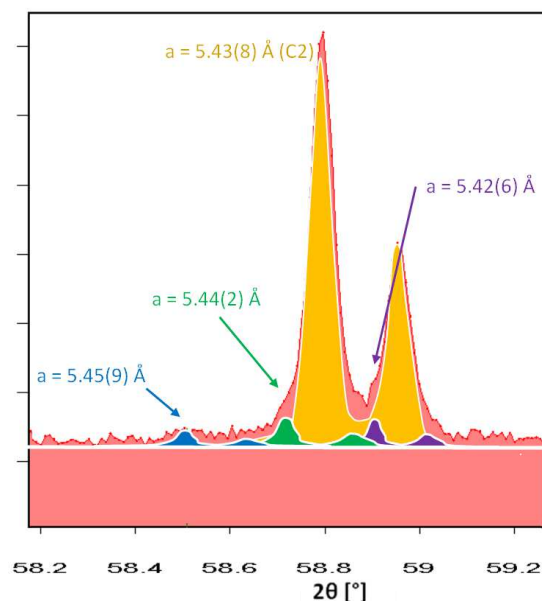


le double de celui de la phase majoritaire, Figure .4.20. La valeur déterminée pour le paramètre de maille présente plus d'incertitude due à la faible intensité des pics. A priori, ces pics seraient liés à la présence d'une sur-structure, cependant ils peuvent être considérés comme appartenant à une deuxième phase très minoritaire.

Un modèle structural basé sur la fluorine de l' $\text{UO}_2$  (groupe d'espace  $Fm-3m$ , #225) dans laquelle les atomes d'U sont remplacés par des atomes de Gd ne permet pas de reproduire de manière satisfaisante le diffractogramme obtenu. En conséquence il est probable que la phase C2 appartienne à un autre groupe d'espace, qui n'a pas pu être déterminé.



**A — Zoom sur les pics (311) et (222). Des épaulements à la base des pics principaux suggèrent l'existence d'autres réseaux de diffraction.**



**B — Zoom sur le pic (222)**

**Figure .4.21. Détails des bases des pics. Plusieurs pics sont identifiés ( $\lambda_{\alpha 1}=1.54056 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{\alpha 2}=1.5444 \text{ \AA}$ ). Les pics déconvolués sont présentés à titre d'illustration.**

L'analyse des erreurs montre des écarts systématiques à la base des pics. Ceux-ci semblent être dus à des épaulements sur les pics de la phase C2. Les épaulements se présentent en doublet, [Figure .4.21](#). L'apparition systématique de ces pics en doublet est cohérente avec l'existence de phases minoritaires de type cubique comportant des paramètres de maille légèrement différents de la phase majoritaire. Le paramètre de maille des structures déconvoluées présente beaucoup d'incertitudes du fait de leur petite intensité. Cependant, on peut distinguer au moins trois groupes de pics avec des paramètres de maille de 5.45(9) ; 5.44(2) et 5.42(6) Å.

Le paramètre de maille décroît, pour les faibles teneurs, avec l'ajout de Gd ([cf. Figure .2.11, page 62](#)), en conséquence on peut supposer l'existence de structures avec différents teneurs en Gd. Si cela est vrai, deux structures seraient plus pauvres en gadolinium (celles avec  $a = 5.45(9)$  et  $5.44(2)$  Å) et la dernière plus concentrée ( $5.42(6)$  Å) que la phase majoritaire : la matrice C2 ( $a = 5.43(8)$  Å). L'existence d'autres phases plus pauvres en Gd que la matrice C2 est cohérente avec les observations réalisées au microscope et avec les analyses EDS (phase F1 et F2). Pour le cas de la structure avec un paramètre de maille plus petit, des grains riches en Gd n'ont pas été observés. Cette réduction du paramètre de maille, pourrait être due à un rapport O/M plus élevé, c'est à dire à des grains légèrement plus oxydés que le reste de la matrice.

Les teneurs en  $Gd_2O_3$  des structures identifiées, peuvent être estimées en employant la [Figure .2.11 de la page 62](#), en tenant compte des écarts rapportés, [Tableau .4.4](#).

**Tableau .4.4. Teneurs en gadolinium estimées à partir du paramètre de maille.**

Paramètre de maille [Å]	Teneur en Gd [%m $Gd_2O_3$ ]
<b>5.45(9)</b>	4-13%
<b>5.44(2)</b>	8-17%
<b>5.43(8)</b>	10-18%
<b>5.42(6)</b>	15-25 ou bien 54-64%

Ces teneurs sont en accord partiel avec les résultats EDS ci-dessus présentés. Une discussion sera faite après avoir caractérisé les autres fabrications ([§.4.4.8, page 105](#)).

#### **.4.4.2. Echantillon 65.78%m $Gd_2O_3$ (LOT B)**

Extérieurement, cet échantillon ressemble beaucoup au précédent. Il a une bonne tenue mécanique. Néanmoins, la microstructure de ce lot est bien différente de celui décrit ci-dessus. L'observation au microscope révèle deux types de grains, clairs et foncés, répartis de manière homogène sur tout l'échantillon, [Figure .4.22](#). Ainsi il serait probablement biphasé.

Les pores se concentrent sur les zones grises claires, au sein desquelles quelques zones encore plus claires peuvent être distinguées, souvent en coïncidence avec de la porosité.

L'échantillon présente les mêmes caractéristiques au centre comme en périphérie. Il peut être décrit comme possédant deux types de grains : des grands grains clairs et des petits grains foncés. Les premiers ont une taille moyenne comprise entre 5 et 10  $\mu m$ , tandis que les deuxièmes sont plus petits, d'environ 2-5  $\mu m$ , [Figure .4.23](#).

Une analyse EDS des différents grains permet de mettre en évidence le caractère biphasé de l'échantillon ([Figure .4.24](#) et [Figure .4.25](#)). Les grains clairs présentent un ratio Gd/M de 0.69 avec un écart-type de 0.01. Les grains plus petits ont en revanche un Gd/M moyen de  $0.80 \pm 0.01$ .

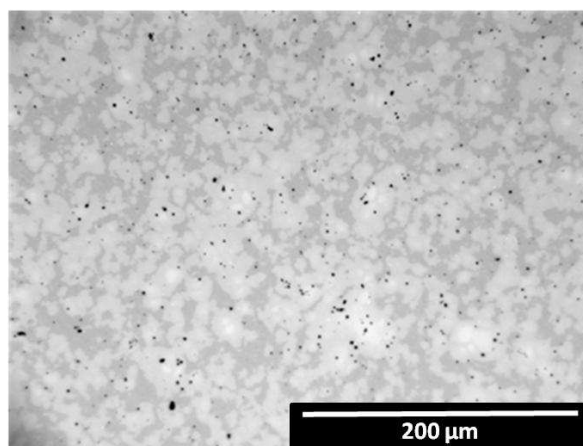
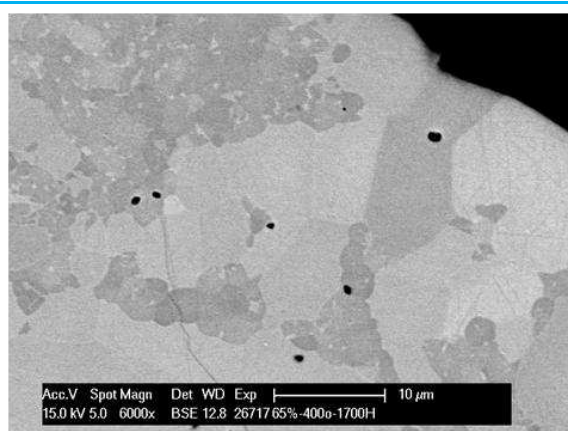
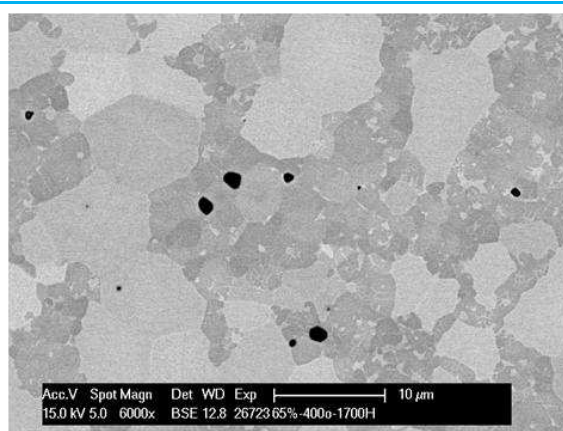


Figure .4.22. Lot B - Echantillon 65.78% $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (microscopie optique)



A — Périphérie de pastille.



B — Centre de pastille.

Figure .4.23. Echantillon 65.8%  $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{U}_3\text{O}_8$  ( $\text{Gd}/\text{U}=2.9$ ) – Lot B (MEB- mode électrons rétrodiffusés).

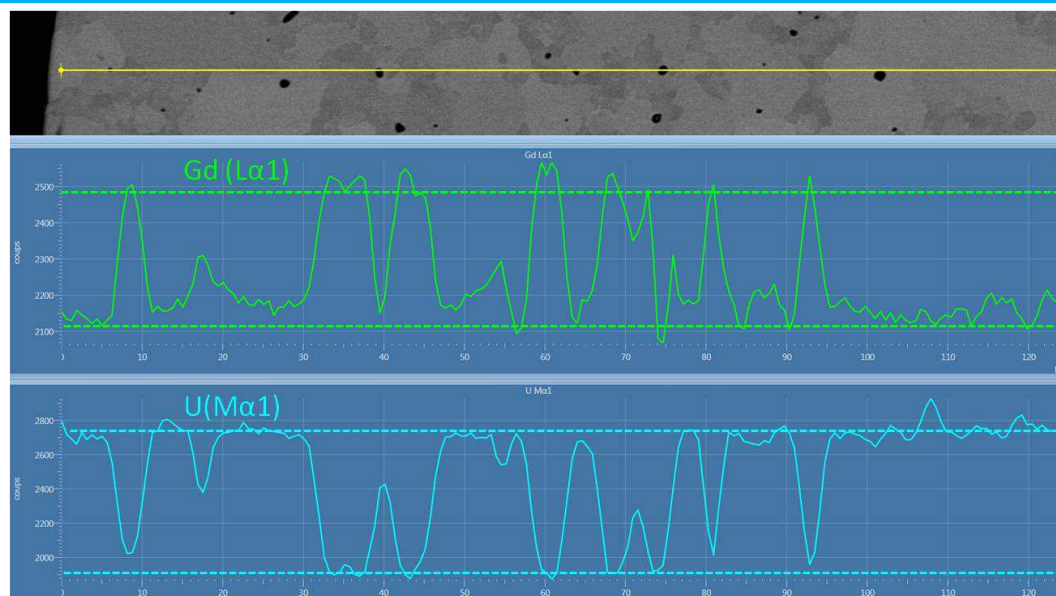


Figure .4.24. Ligne de profil EDS de l'échantillon LOT B. Deux paliers de concentration sont trouvés.

Dorénavant, on appellera la phase de forte teneur en gadolinium **C1**. La limite stœchiométrique supérieure pour **C2** arrive avec un rapport  $\text{Gd}/\text{U}=2.25 \pm 0.1$  ( $\text{Gd}_9\text{U}_4\text{O}_x$ ,  $\text{Gd}/\text{M} = 0.7$ ) tandis que pour la phase **C1**, ce même rapport est de  $4.0 \pm 0.3$  ( $\text{Gd}_4\text{UO}_x$ ,  $\text{Gd}/\text{M} = 0.8$ ) pour la limite stœchiométrique inférieure.

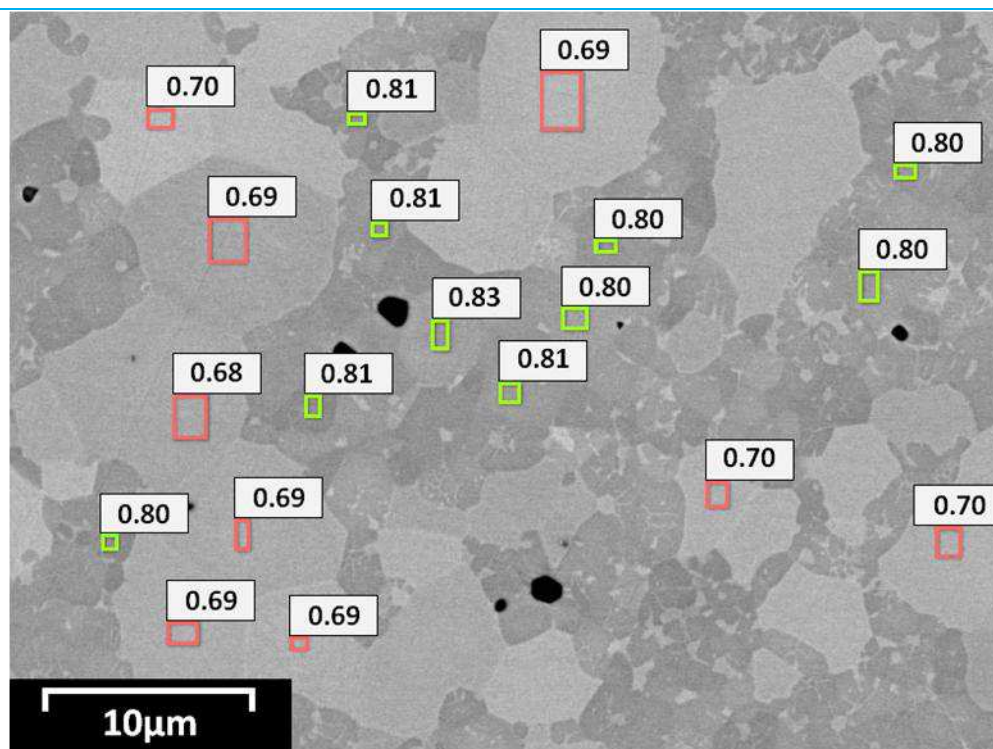


Figure 4.25. Données EDS sur lot B. Les ratios Gd/M sont indiqués. Deux teneurs différentes sont identifiées : la phase C1 comporte des teneurs de  $73.2 \pm 1.1\% \text{m Gd}_2\text{O}_3$  et la phase C2 :  $60.1 \pm 0.7\% \text{m Gd}_2\text{O}_3$ .

Les résultats DRX seront présentés sur le prochain lot, de caractéristiques similaires.

#### 4.4.3. Echantillon 66.96% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ (LOT C)

Le lot C avec une teneur en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  de 67.0% $\text{m}$  ressemble au lot B. De plus, leurs microstructures sont identiques et aucune différence n'est à signaler hormis la quantité relative de chaque type de grain, Figure 4.26. La porosité, sur cette image, s'élève à 0.8%.

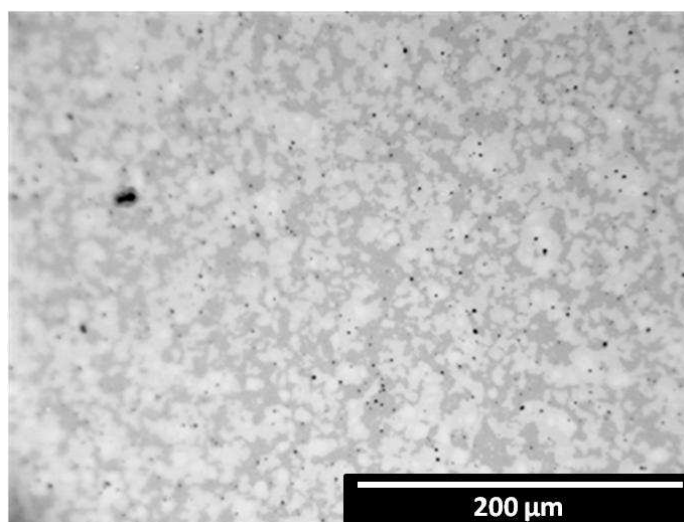
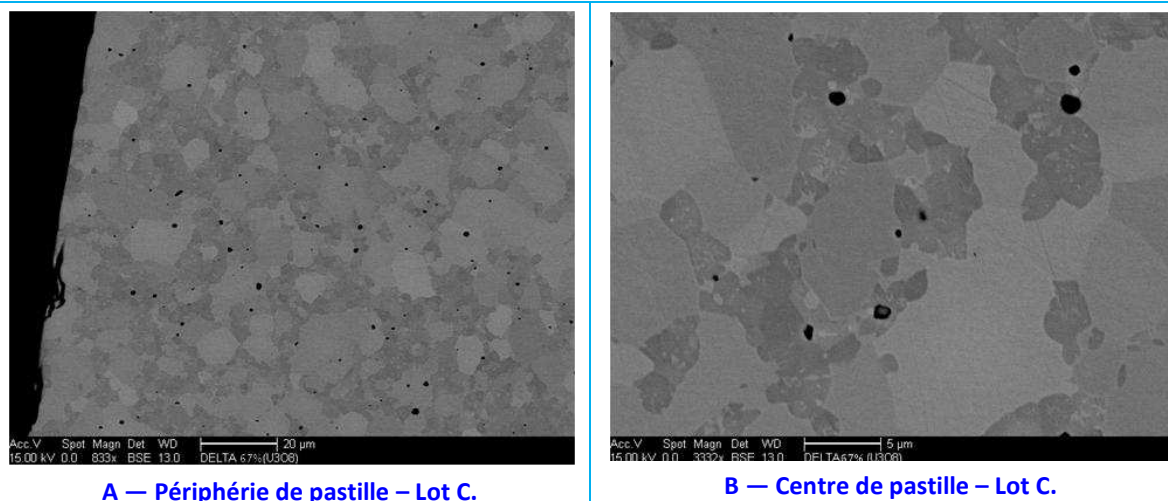


Figure 4.26. Lot C - Echantillon 66.96% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$  (microscopie optique)

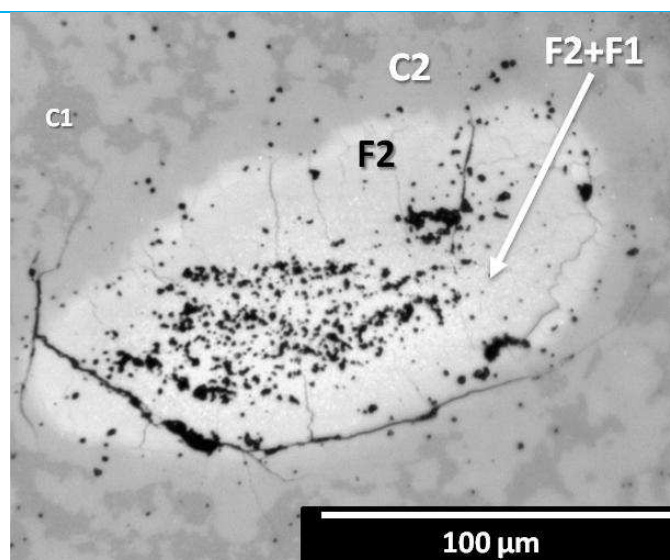
L'utilisation du MEB permet de mieux voir les phases C1 et C2 présentes, Figure 4.27.



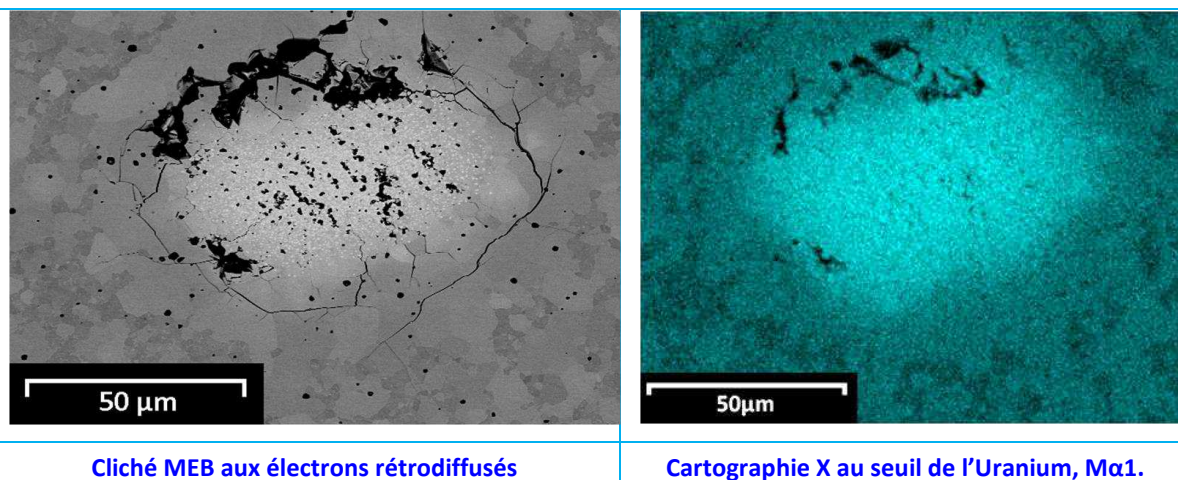


**Figure .4.27. Echantillon 67.0%  $Gd_2O_3$  +  $U_3O_8$  ( $Gd/U=3.0$ ) (MEB- mode électrons rétrodiffusés).**

On retrouve, comme dans le lot A, des amas de porosité à l'intérieur desquels deux phases s'y trouvent : les phases F1 et F2, Figure .4.28. Elles peuvent être distinguées au MEB sur la Figure .4.29.A. L'hétérogénéité de l'échantillon peut être visualisée en considérant les concentrations en U, Figure .4.29.B.



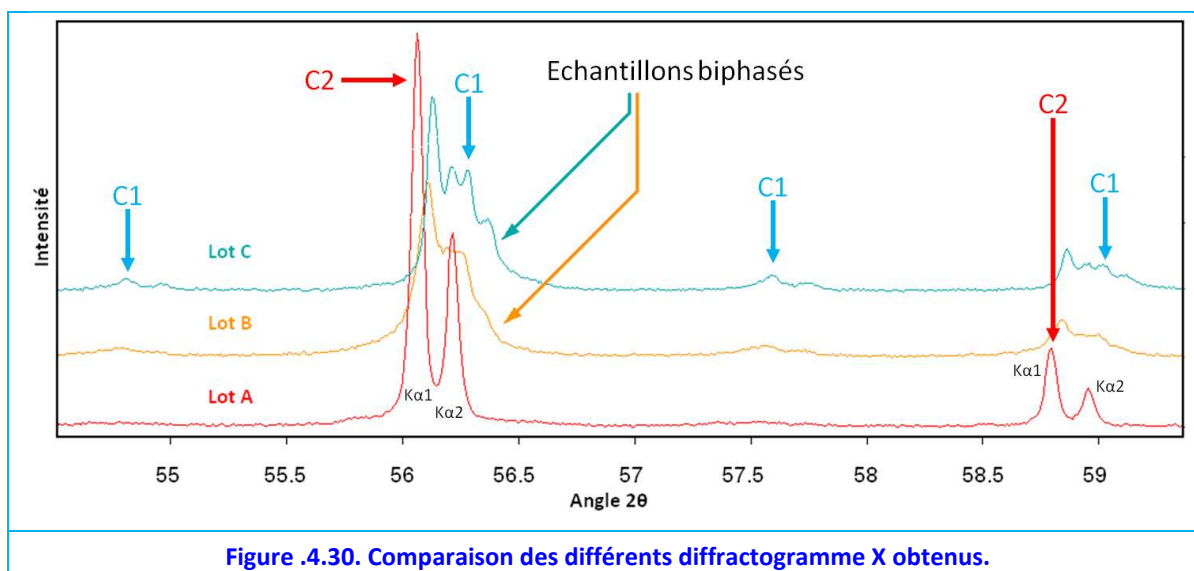
**Figure .4.28. Image optique d'un amas de porosité – Lot C (microscopie optique).**



**Figure .4.29. Amas de porosité (Lot C).**

#### .4.4.3.1. DRX des Lots Biphases

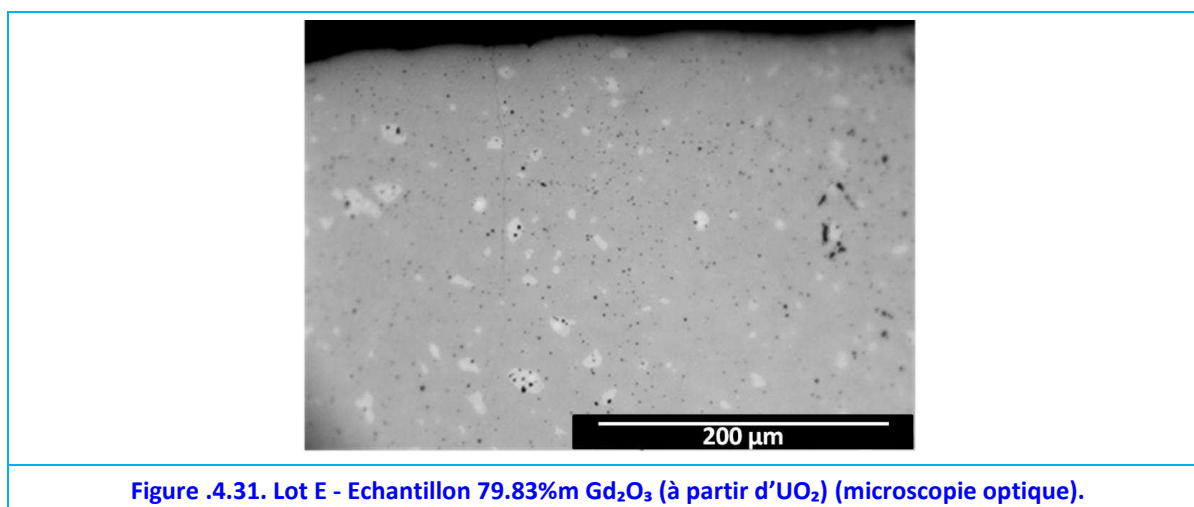
Comme attendu, à partir des observations au microscope, les lots B (65.78%*m*) et C (66.96%*m*) présentent un dédoublement de pics indiquant l'existence de deux phases cubiques. Ce dédoublement est bien plus marqué sur le lot C que sur le B malgré la faible variation de teneur en  $Gd_2O_3$  (1.2%*m*), [Figure .4.30](#). Cette deuxième structure, **C1**, a un paramètre de maille de 10.85(5) Å<sup>84</sup> et 10.85(7) Å pour le lot B et C respectivement. La phase **C2** des lots B et C augmente son paramètre de maille par rapport au lot A : 5.43(4) Å et 5.435(5) Å, respectivement.



Les pics des phases F1 et F2 ne sont pas observés, probablement dû à leur très faible quantité, de plus, ils peuvent être cachés sous les pics des phases C2 et C1.

#### .4.4.4. Echantillon 79.83%*m* $Gd_2O_3$ (LOT D)

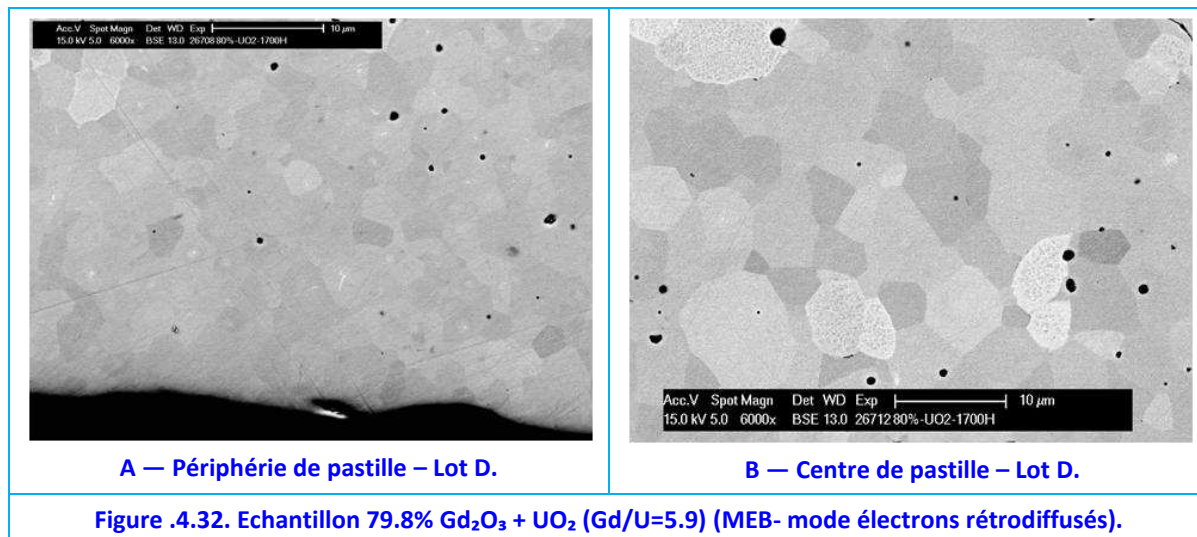
Sur cette fabrication réalisée à partir de poudres d' $UO_2$ , [Figure .4.31](#), quelques inhomogénéités sont observables, mais semblent moins nombreuses que dans les échantillons précédents. Ici aussi, la porosité est plutôt concentrée sur les grains clairs.



Le contraste cristallin est plus marqué et permet une meilleure visualisation des grains. La

<sup>84</sup> Les incertitudes sont portées sur le chiffre entre parenthèses.

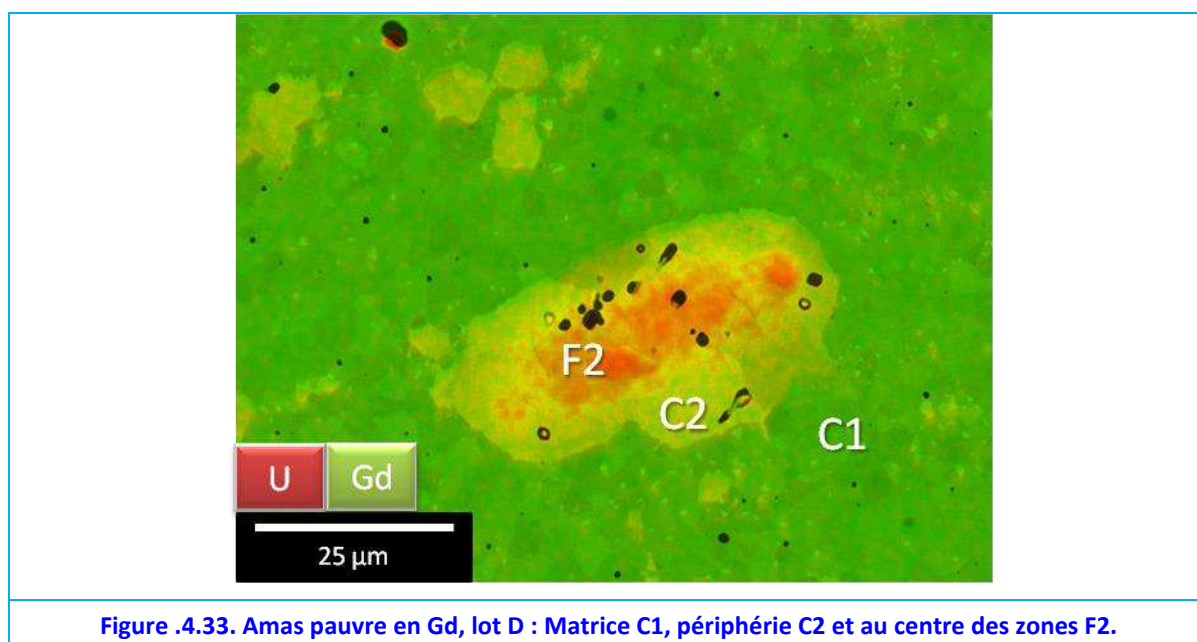
comparaison entre la [Figure .4.32.A](#) et [B](#) met en évidence que la taille des grains diffère entre la périphérie et le centre de la pastille. La microstructure est clairement différente de celle de l'échantillon delta réduit (§.3.3.2.1), bien que les teneurs en Gd soient similaires. Cette microstructure est encore plus complexe : des grains C2/F2 s'y trouvent ainsi qu'un nouveau type de grain biphasé.



#### .4.4.4.1. Grains C2/F2

Le lot D, avec une teneur de 79.3% $\text{m}$  Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a une teneur moyenne supérieure à la limite stœchiométrique inférieure de la phase [C1](#). Ainsi, il est attendu d'être monophasé. L'analyse EDS permet de confirmer que les grains gris foncés présentent des ratios Gd/M autour de 0.84 avec un écart-type de 0.01, en concordance avec le [Tableau .4.2, page 79](#).

Cependant, il y a des hétérogénéités comme montré en [Figure .4.33](#), où est mis en évidence un amas C2/F2, la phase F2 présentant un Gd/M de 0.4. L'existence de ce type d'hétérogénéité à ces teneurs élevées, seraient dues à des problèmes de frittage et de diffusion. Toutefois, la phase F1 n'a pas été repérée dans cette fabrication. Enfin, de même que dans les autres fabrications, aucun amas riche en Gd n'a été retrouvé.





#### .4.4.4.2. Grains biphasés, type D, $Gd/M = 0.72$

Des grains biphasés plus clairs sont observables comme montré sur la Figure .4.34. Dorénavant on les appellera grains de type D, par analogie avec ceux observées sur la Figure .3.11, page 71, suite à la décomposition de la phase delta (grains type C). Les inclusions, clairement observables aux électrons rétrodiffusés, ont une taille nanométrique de l'ordre de 200 - 500 nm. L'apparition de ces inclusions, n'arrive qu'à une distance de 500 nm du joint de grain.

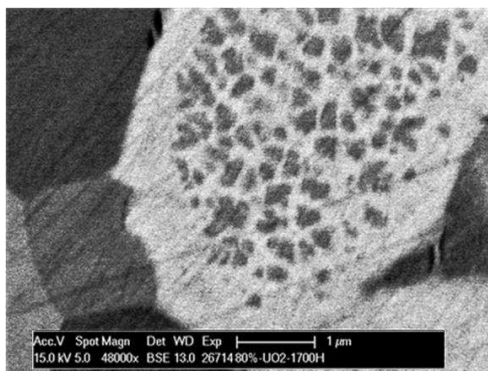


Figure .4.34. Grains biphasé de type D contenant de grains nanométriques (lot D). Image MEB – BSE.

Ces grains biphasés présentent des ratios  $Gd/M$  centrés sur 0.72, par conséquent il s'agirait d'un mélange de grains des phases C1 et C2<sup>85</sup>. Cette concentration en Gd permet d'estimer que la phase C2 est majoritaire dans ce type de grain à hauteur de 70%, Figure .4.35.

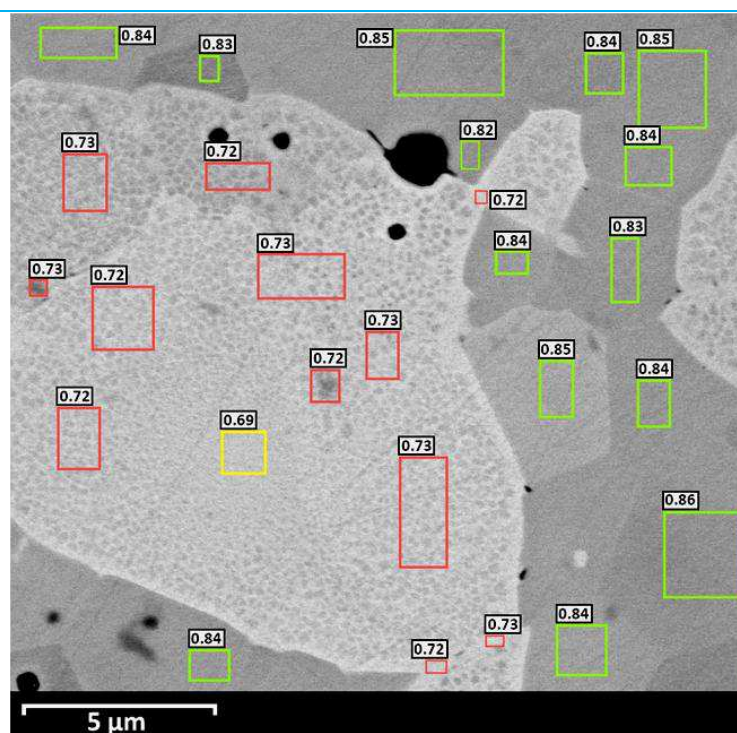
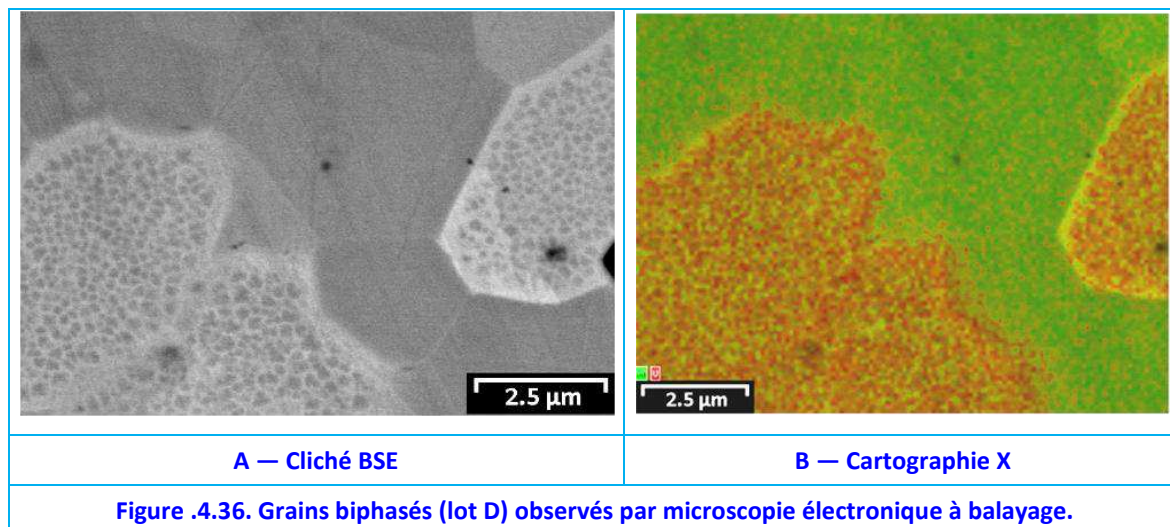


Figure .4.35. Ratios  $Gd/M$  déterminés par EDS (lot D) (MEB- mode électrons rétrodiffusés).

<sup>85</sup> Ces grains peuvent être confondus comme étant du  $Gd_3UO_{65+x}$ . Les limites stœchiométriques sont : pour C2,  $Gd/M < 0.70$  et pour C1,  $Gd/M > 0.8$ .

Une cartographie X n'est pas possible du fait de la taille très réduite des hétérogénéités. L'image de la [Figure .4.36](#) permet d'illustrer les résultats obtenus



Plusieurs façons d'expliquer ces observations sont possibles :

— La première serait de considérer l'influence de deux facteurs : d'une part la mauvaise diffusion des cations pendant le frittage à 1700°C et d'autre part, à un mélange pas assez intime ni homogène des poudres avant le frittage. Ceci permet aussi d'expliquer l'observation d'amas avec, à l'intérieur, une ou plusieurs phases très pauvres en Gd dans les lots A, B, C mais aussi dans le lot D, [Figure .4.33](#). Notons toutefois que jamais, au cours de cette thèse, des amas riches en Gd n'ont été observés, mais uniquement des amas riches en U.

— La deuxième explication serait de supposer un type particulier de cristallisation dû au fait qu'à haute température les domaines d'existences des phases [C1](#) et [C2](#) varient (ce qui serait en apparence contradiction avec les résultats des lots B et C, où ces types de grains ne sont pas retrouvés).

— Une troisième explication serait de proposer l'existence d'une phase avec un ratio Gd/M d'environ 0.72<sup>86</sup> qui se décomposerait pendant le refroidissement, c'est-à-dire d'une transformation eutectique ; d'où la taille nanométrique des grains<sup>87</sup>. Une phase rhomboédrique avec des rapport lanthanide/M près de 0.75 a déjà été reportée par [\[Diehl, 1971\]](#) et [\[Stadlbauer, 1974\]](#) dans le système U-La-O à 1250°C. Cependant ceci impliquerait que ce type de morphologie devrait être retrouvée dans les lots biphasés B et C.

— Une quatrième hypothèse serait de considérer que la phase  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  se serait formée à cause de la présence d' $\text{U}_3\text{O}_8$  dans les poudres d' $\text{UO}_2$  utilisées. Ensuite, les conditions réductrices se seraient établies dans le grain de phase delta, ce qui aurait donné lieu à une décomposition de morphologie très similaire à celles observées lors de la décomposition de la phase delta : cf. la [Figure .4.34 de la page 97](#) (grain type D) et la [Figure .3.11, page 71](#) (grains type C). Cependant, les rapports Gd/M ne sont pas les mêmes et la forma-

<sup>86</sup> Ratio Gd/U = 2.7.

<sup>87</sup> Des études DRX en température n'ont pas pu être faites.

tion de la phase monoclinique n'est pas constatée.

— Finalement, une dernière option serait de considérer des erreurs dans les mesures EDS. L'incertitude pour les concentrations atomiques est de l'ordre du pourcent pour les atomes lourds [Oxford Instruments, 2012][Oxford Instruments, 2013]. L'incertitude sur les rapports Gd/M pour les concentrations en question est estimée à  $\pm 0.02$ , tandis que l'écart observé est supérieur à 0.05. Par conséquent, les grains de C1 seraient vraiment plus concentrés que dans les échantillons des lots B et C, en accord aussi avec les calculs des teneurs du Tableau .4.2.

En ce qui regarde la DRX du lot D, réalisée au Laboratoire-UO<sub>2</sub>, l'échantillon avec un ratio Gd/U proche de 6, la présence d'une phase cubique majoritaire (C1) avec un paramètre de maille de 10.84(64) Å est constatée. La présence de la phase C2 n'est pas observable, probablement dû à la superposition des pics et à leur faible intensité. Les résultats DRX seront présentés dans la section sur le lot F.

#### .4.4.5. Echantillon 79.83%<sub>m</sub> Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LOT E)

Dans cette fabrication présentant la même teneur que le lot D, mais ayant été fabriqué à partir de poudres d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, une quantité de taches claires (phase C2) est encore observable. Certaines présentent aussi des zones plus claires (la phase F2), indiquée sur la Figure .4.37, comme vu sur l'échantillon du lot D (cf. Figure .4.36). L'échantillon a une bonne tenue mécanique.

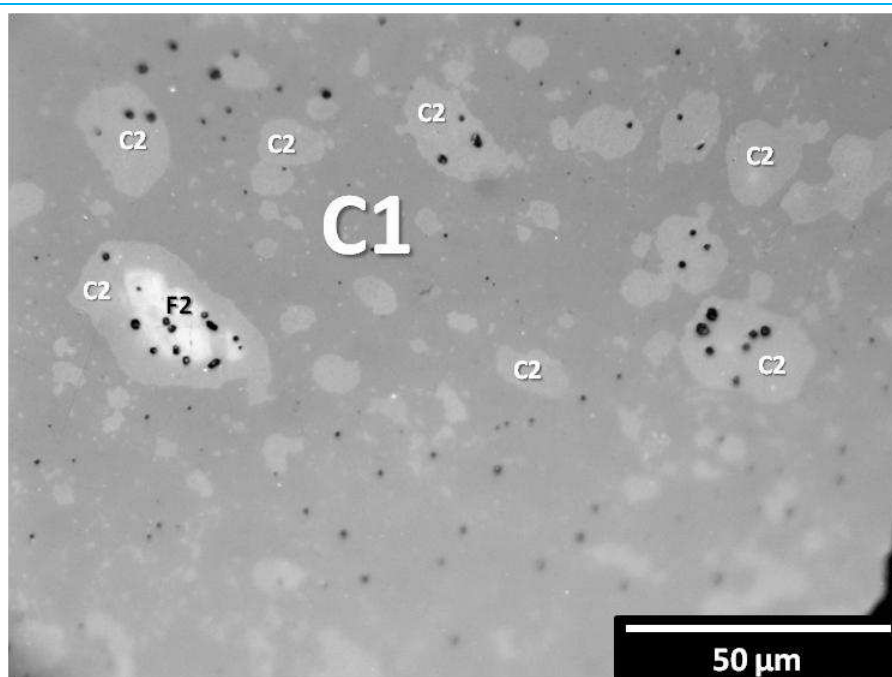
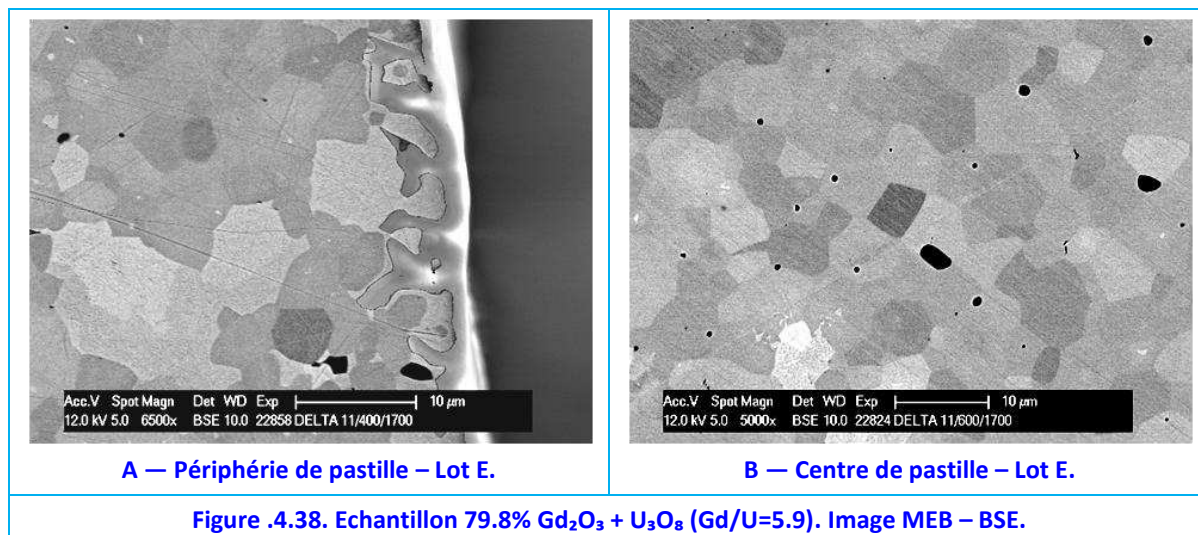


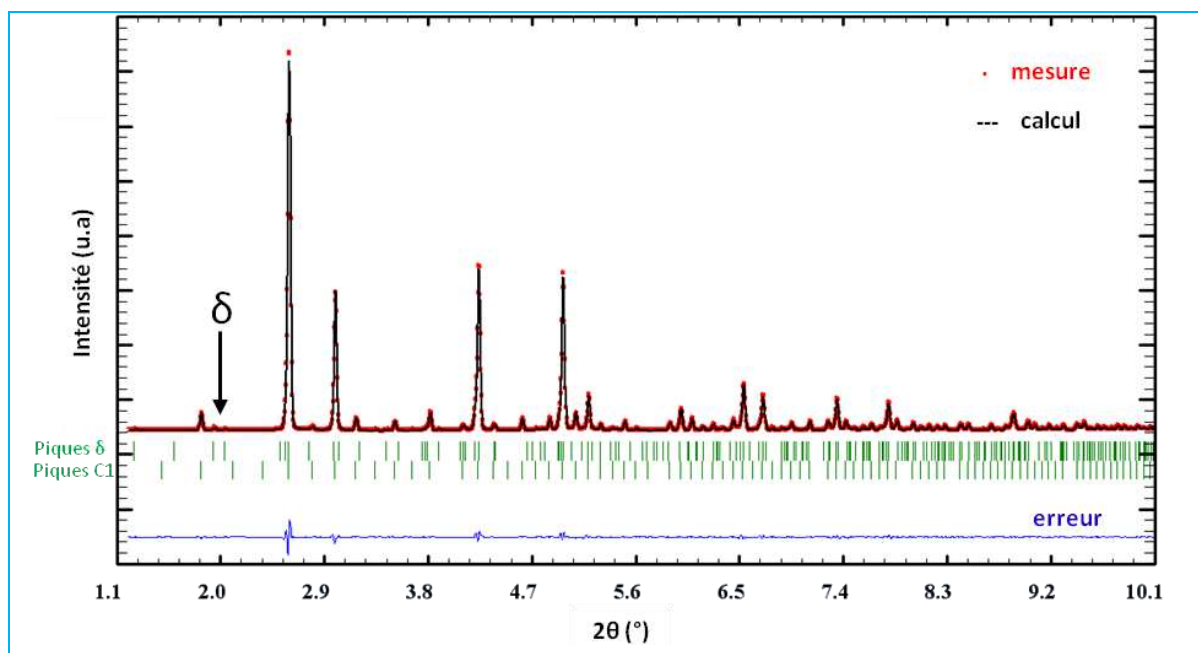
Figure .4.37. Lot E - Echantillon 79.83%<sub>m</sub> Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (microscopie optique).

L'observation avec MEB du lot E, permet de voir clairement les différents grains, Figure .4.38. Leur taille est généralement inférieure à 10 µm. La porosité est estimée à 1%. Les grains biphasés de type D s'y retrouvent.



**Figure .4.38. Echantillon 79.8%  $Gd_2O_3$  +  $U_3O_8$  ( $Gd/U=5.9$ ). Image MEB – BSE.**

Le lot E a été étudié en DRX au synchrotron ESRF. Cet échantillon est important, car à la DRX, des très petits pics hexagonaux ont été mis en évidence. Cette structure indique la présence d'une phase similaire à  $\delta-Gd_6UO_{12}$ , sa concentration dans l'échantillon est estimée à  $0.13 \pm 0.1$  %m selon l'analyse de Rietveld, Figure 4.39. Le paramètre de maille, qui comporte beaucoup d'incertitudes, dû à la très faible intensité des raies, est en bon accord avec les valeurs reportées par [Aitken, 1964],  $a = 10.07$  Å et  $c = 9.53$  Å. Enfin, le paramètre de maille de la phase C1, majoritaire est calculé à  $10.848(8)$  Å ; son analyse Rietveld sera présentée pour le Lot F.



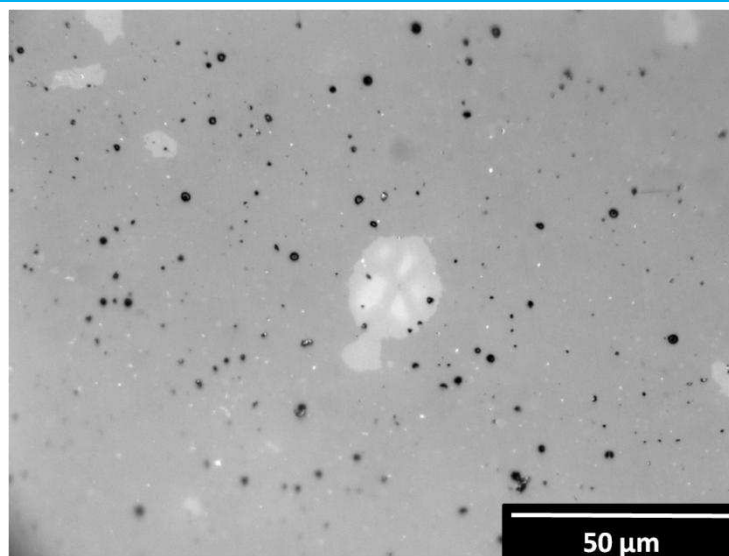
**Figure .4.39. DRX du Lot E, des pics de la phase  $\delta-Gd_6UO_{12}$  ont été trouvés. Ligne ID15B du synchrotron ESRF, faisceau X monochromatique avec  $\lambda=0.141956$  Å. (Affinement Rietveld :  $\chi^2 = 9.7$ , Rf-factor( $\delta$ ) = 2.7, Rf-factor (C1) = 2.0).**

La présence de la phase  $\delta$ , est un support pour expliquer que les grains biphasés de type D seraient la conséquence de la formation et de la décomposition de la phase delta dans l'échantillon. En effet, comme pour l'échantillon comportant des grains de type C, la phase  $\delta-Gd_6UO_{12}$  est toujours retrouvée en faible quantité à l'aide de la DRX (cf. §.3.2.2.2, page 67).



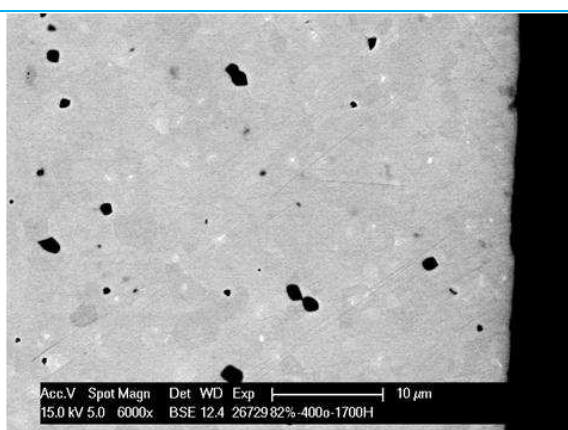
#### .4.4.6. Echantillon 81.97% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ (LOT F)

Extérieurement, cet échantillon est le plus noir de tous. Quelques inhomogénéités sont observables au microscope. Parfois ces zones présentent, elles-mêmes, des hétérogénéités assez marquées comme cela peut être constaté sur la [Figure .4.40](#). Comme dans les cas ci-dessus (cf. [Figure .4.37](#)), les zones claires, concentrent beaucoup de porosité. La tenue mécanique de l'échantillon est bonne : il est plus difficile à couper avec la scie à fil que les autres.

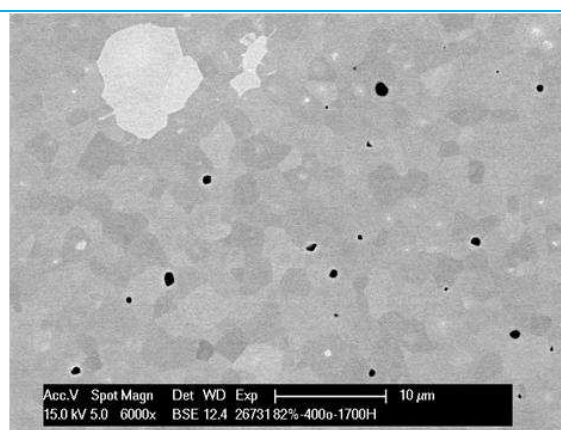


**Figure .4.40. Lot F - Echantillon 81.97% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$  (microscopie optique).**

Le lot F, présente moins de grains de phase [C2](#). Les mesures EDS indiquent un rapport Gd/M autour de 0.866 avec un écart type de 0.03, en accord avec la valeur attendue de 0.871 ([Tableau .4.2.](#)). Les grains les plus concentrés en gadolinium présentent un rapport Gd/M autour de 0.89. La porosité est d'environ 1 %, [Figure .4.41](#).



**A — Périphérie de pastille – Lot F.**



**B — Centre de pastille – Lot F.**

**Figure .4.41. Echantillon 82%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  +  $\text{U}_3\text{O}_8$  (Gd/U=6.8). Image MEB – BSE.**

Comme dans les autres lots, des amas riches en uranium présentant des fissurations peuvent être repérées, [Figure .4.42](#). Toutefois, il y a une différence importante : la porosité à l'intérieur des amas est très réduite. La frontière [C1-C2](#) est bien définie dans l'image [ci-dessous](#). Comme décrit ci-dessus, ces amas seraient dus à la concurrence entre un mélange insuffisamment intime et une faible diffusion cationique.

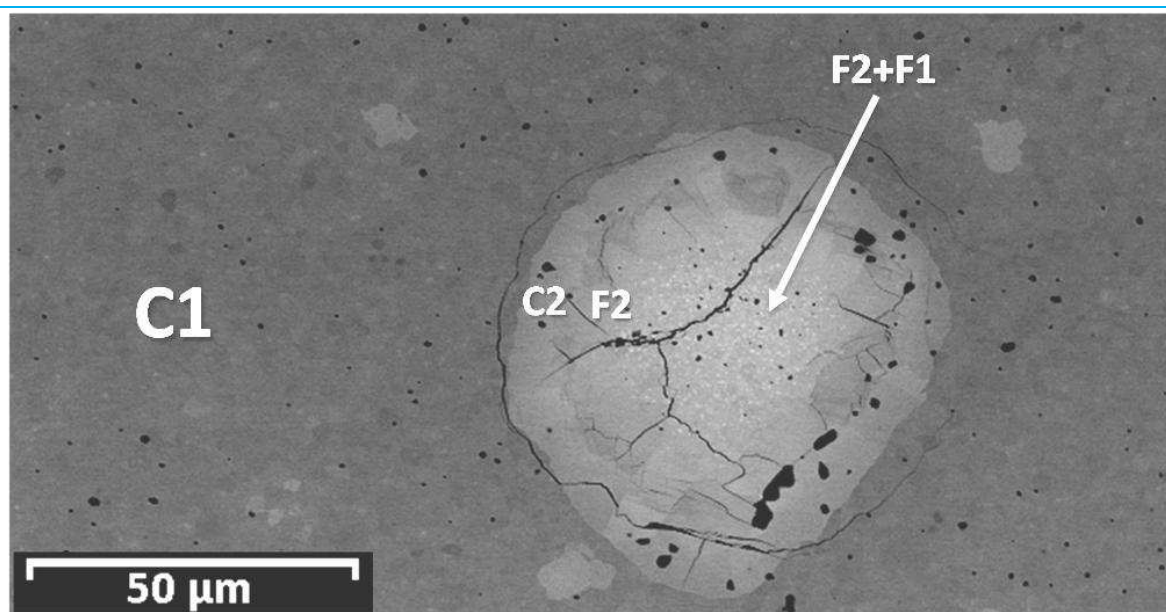


Figure 4.42. Amas pauvre en gadolinium, la transition de phase C1-C2 est très nette. A la différence des lots A et C, la porosité au centre reste faible. Image MEB – BSE.

Un profil EDS sur ces amas permet de revoir l'interface C2/F2 : la limite stœchiométrique supérieure de F2 se trouverait aux alentours de Gd/M égale à 0.45, Figure 4.43. A concentrations plus faibles en Gd, la phase F1 commence à apparaître car le centre de ces amas est toujours biphasé F1/F2. Notons que la fissuration ne se produit pas toujours à l'interface C2/F2, mais peut survenir au sein de la phase C1.

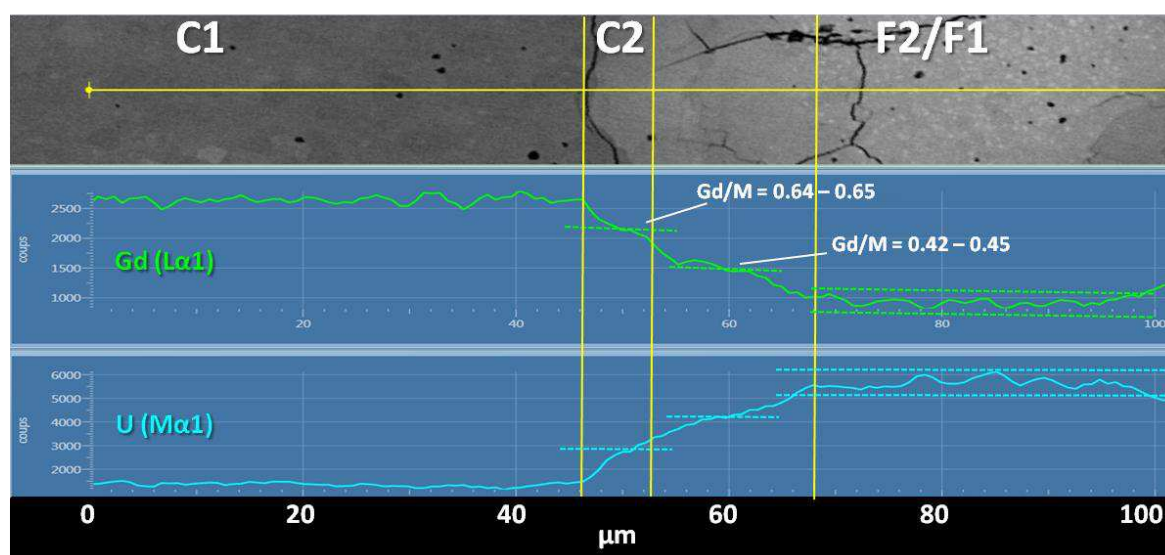
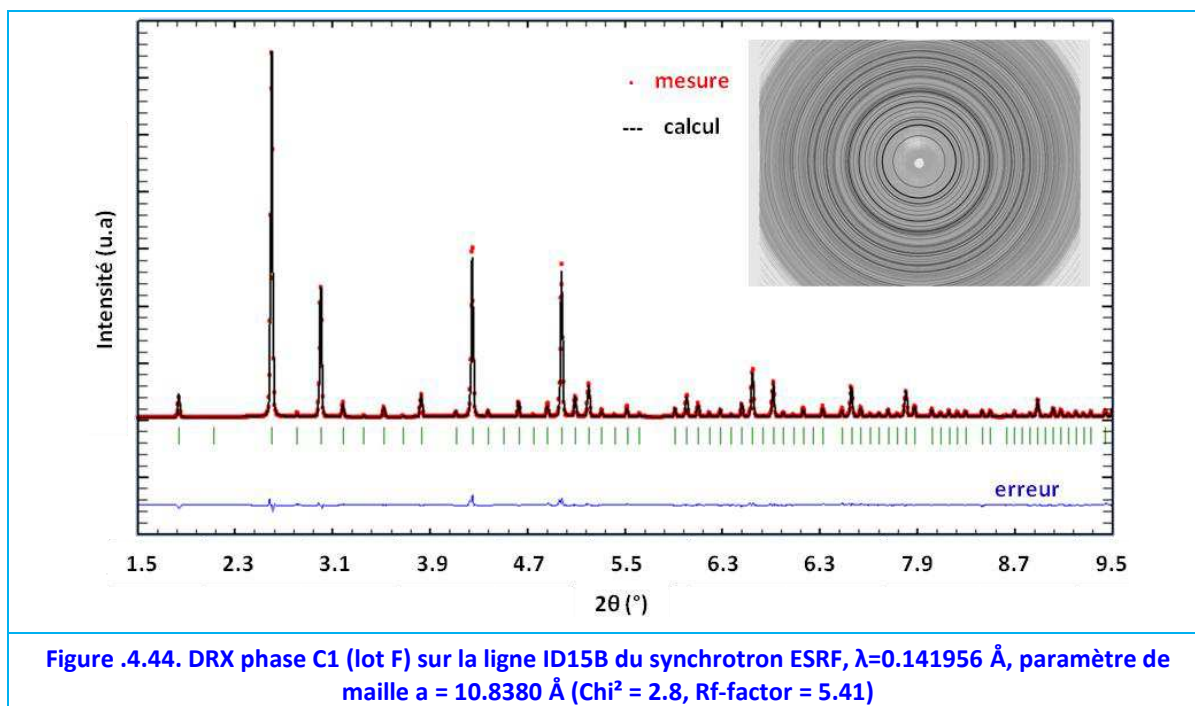


Figure 4.43. Profil EDS d'un amas pauvre en Gd dans une pastille à 82% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ . 4 phases sont observables : C1, C2, F2 et F1.

Bien que les observations MEB montrent quelques impuretés de phase C2, on n'arrive pas à distinguer cela avec la DRX. A la différence des échantillons à 80% $\text{m}$  où on peut voir la présence de la phase delta, ici elle n'est pas observée et le paramètre de maille est calculé à 10.84(28) Å. Notons que dans ce lot, des grains biphasés C1-C2 n'ont pas été repérés. Cette dernière observation confirme que l'apparition de grains biphasés de type D (Figure 4.34 page 97) est liée à la formation de la phase delta.



L'étude du lot F au synchrotron ESRF a permis de proposer une structure pour la phase **C1**. Cette phase présente une structure cubique. Le paramètre de maille mesuré à l'ESRF est  $a = 10.8380 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ , cela signifie qu'il y a un faible écart avec les résultats obtenus au Laboratoire-UO<sub>2</sub> (d'environ  $0.0048 \text{ \AA}$ ). Les images acquises avec la caméra Pixium 2D ne montrent pas d'orientations préférentielles, [Figure .4.44](#).



La meilleure qualité de ces données a permis un affinement Rietveld des positions atomiques dans la structure. Par analogie avec le c-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'uranium est considéré en substitution du gadolinium et le groupe d'espace choisi est le  $I a -3$  (#206) (cf. §.2.2.1, page 56), autrement dit une structure BCC. Les résultats obtenus sont résumés dans le [Tableau .4.5](#). Malgré les efforts dédiés, cette structure n'est pas complètement résolue : le taux d'occupation des sites n'est pas cohérent avec la stœchiométrie du matériau (Gd/M = 0.69 au lieu de 0.866). Il est probable que l'introduction de l'uranium dans cette structure induise un certain désordre, d'où l'incohérence avec la stœchiométrie. Une autre possibilité est que le groupe d'espace ne soit pas correct, néanmoins, plusieurs tests avec d'autres symétries n'ont pas amélioré la qualité de l'affinement.

**Tableau .4.5. Positions atomiques pour la phase C1 (indexée dans les groupe d'espace #206)**

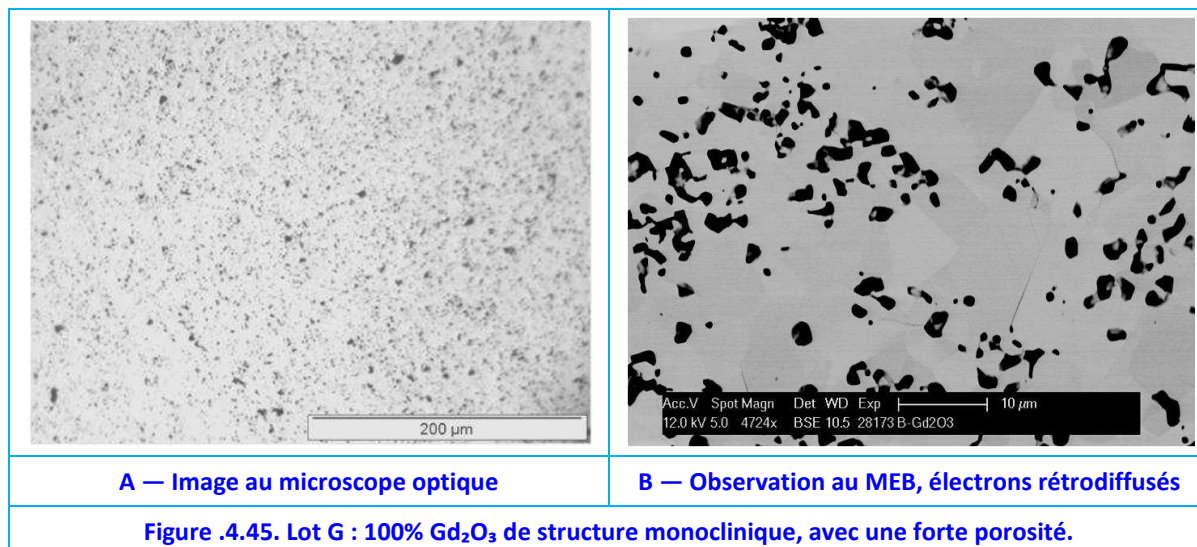
atome	position			Occupation du site	Facteur d'agitation thermique
	x	y	z		
<b>O</b>	0.38	0.61	0.35	7.21	1.00
<b>U-1</b>	0.974	0	¼	0.99	0.57
<b>Gd-1</b>	0.974	0	¼	2.09	0.57
<b>U-2</b>	¼	¼	¼	0.28	0.85
<b>Gd-2</b>	¼	¼	¼	0.75	0.85

\*Les incertitudes sont portées sur le dernier chiffre.

Finalement, le fait de retrouver la structure BCC du c-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après un frittage à 1700°C démontrerait que la présence d'uranium dans la maille stabilise la structure cubique. Il est probable que l'uranium en position octaédrique (comme le gadolinium) dans la structure cubique bloque le passage vers la phase monoclinique avec un voisinage à sept atomes d'oxygène.

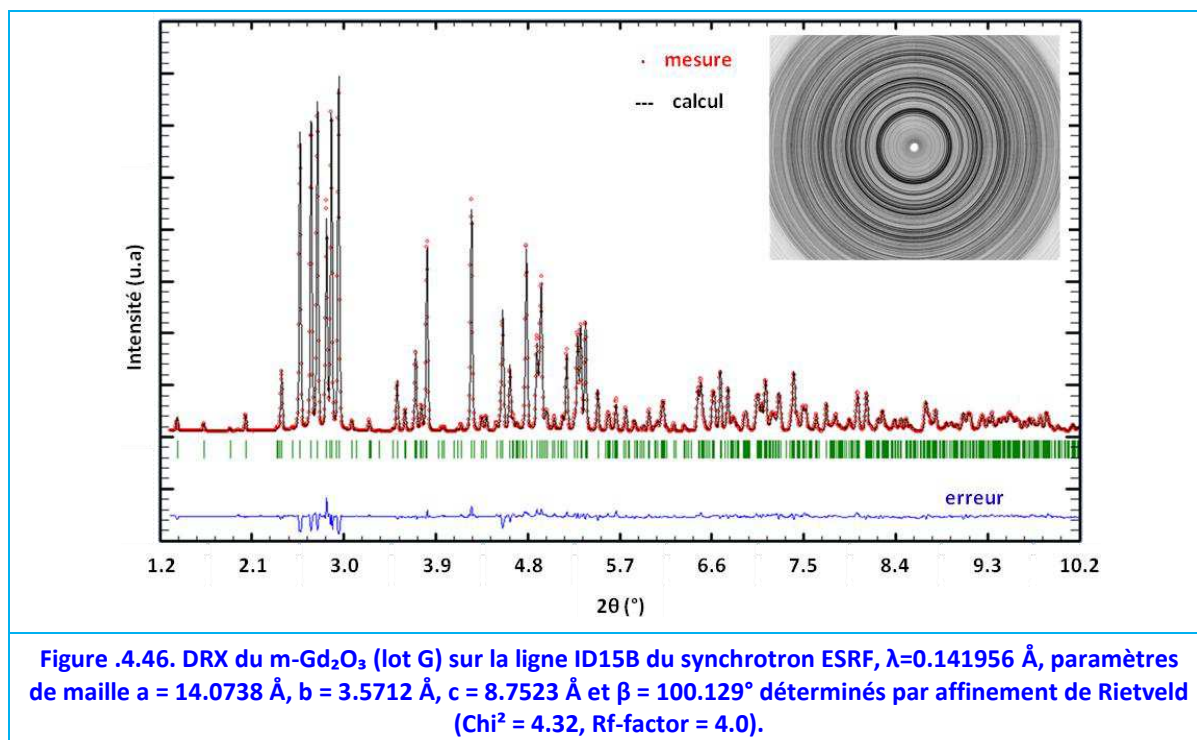
#### .4.4.7. Echantillon 100% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ (LOT G)

Cet échantillon est homogène, [Figure .4.45.A](#), à la différence des autres fabrications de couleur noire,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  est blanc. Comme attendu, sa densité géométrique est de seulement  $6.7 \text{ g cm}^{-3}$ , c'est-à-dire 80.2% DT. En conséquence, l'échantillon de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  pur comporte une porosité importante (19.8%), [Figure .4.45.B](#). Celle-ci est plus importante en périphérie de pastille. La taille des pores est estimée entre 2 et 4  $\mu\text{m}$ .



Tandis que tous les composés analysés forment des phases cubiques, le Lot G, c'est-à-dire le  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  pur, présente une structure monoclinique, en cohérence avec une température de frittage supérieure à  $1300^\circ\text{C}$  (cf. §.2.2.1, page 56).

Le diffractogramme ne montre pas d'orientation préférentielle des grains, comme cela est constaté sur les anneaux de diffraction de la [Figure .4.46](#), obtenus au synchrotron ESRF.



ment inférieures à celles reportées dans la littérature<sup>88</sup>. La densité théorique est calculée à  $8.55 \text{ g cm}^{-3}$ , soit 2.5% de plus que les valeurs de [Zhang, 2008]. Toutefois il faut noter que l'affinement n'est pas parfait, les atomes O-3 (position de Wyckoff 4i) et O-5 (position de Wyckoff 2b), Tableau .4.6, présentent des valeurs trop élevées d'agitation thermique. Cette incertitude serait en partie due à la DRX, qui est peu sensible à l'oxygène par rapport au gadolinium du fait du faible nombre d'électrons de l'oxygène.

**Tableau .4.6. Positions atomiques calculées pour le m-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (indexée dans les groupe d'espace #12)**

Atome	positions			Occupation du site	Facteur d'agitation thermique
	x	y	z		
Gd-1	0.1347	½	0.4898	0.92	0.33
Gd-2	0.1900	½	0.1377	0.93	0.45
Gd-3	0.4667	½	0.1878	0.94	0.35
O-1	0.1304	0	0.2773	1.08	0.69
O-2	0.3232	½	0.0219	1.11	0.45
O-3	0.2933	½	0.3851	1.12	3.58
O-4	0.4700	0	0.3423	0.90	1.95
O-5	0	½	0	0.51	3.19

\*Les incertitudes sont portées sur le dernier chiffre.

#### .4.4.8. Synthèse

L'étude des échantillons fabriqués par frittage de poudres à 1700°C sous Ar H<sub>2</sub> 5%, a permis de repérer plusieurs phases :

— Une solution solide (U,Gd)O<sub>2</sub> avec une limite stœchiométrique supérieure de Gd/M =  $0.09 \pm 0.01$ <sup>89</sup> (c'est-à-dire,  $6.2 \pm 1.1\%$  m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en pourcentage massique), observée dans des amas riches en uranium<sup>90</sup> et nommée F1,

— Une phase appelée initialement F2, avec une limite stœchiométrique inférieure de Gd/M =  $0.24 \pm 0.01$  ( $17.4 \pm 0.9\%$  m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et qui pourrait s'étendre jusqu'à des rapports Gd/M pour la phase compris entre 0.36 ( $27.5\%$  m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et 0.45 ( $35\%$  m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>91-92</sup>,

— Une phase C2, de couleur noire, qui semble apparaître aux environs de Gd/M = 0.50 (GdUO<sub>x</sub>, soit  $40\%$  m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) avec une limite stœchiométrique supérieure de Gd/M =  $0.69 \pm 0.01$  (éventuellement, Gd<sub>9</sub>U<sub>4</sub>O<sub>x</sub>,  $60.2\%$  m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le rapport O/M des fabrications est compris entre 1.9 et 1.8. La phase C2 est de structure cubique avec un paramètre de maille compris entre 5.438-5.435 Å qui diminue avec la concentration en Gd,

— Une phase C1, de structure cubique qui se formerait quand le rapport Gd/M est supérieur à  $0.80 \pm 0.01$  (Gd<sub>4</sub>UO<sub>x</sub>,  $73\%$  m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Cette valeur est comprise entre 0.8 et 0.77 dans les échantillons de phase delta qui ont subi une réduction. La limite stœchiométrique supérieure serait au-delà d'un Gd/M de 0.88. La couleur de cette phase est légèrement plus foncée que C2. Le rapport O/M des fabrications est autour de 1.65. Le paramètre de maille se trouve entre 10.86 et 10.84 Å. Il suit le même comportement que la phase C2, il diminue avec l'ajout de gadolinium.

— Une phase monoclinique m-(Gd,U)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observée pour des valeurs de Gd/M supérieures

<sup>88</sup> Pour rappel, selon [Zhang, 2008] :  $a = 14.11(1) \text{ Å}$ ,  $b = 3.577(2) \text{ Å}$ ,  $c = 8.766(3) \text{ Å}$ ,  $\beta = 100.02(7)^\circ$ , avec une densité de  $8.35 \text{ g cm}^{-3}$

<sup>89</sup> Les valeurs indiquées avec  $\pm$  représentent l'écart type des 4 mesures réalisées sur différent grains. Elles ne représentent pas correctement l'incertitude réelle de la technique.

<sup>90</sup> La présence d'amas riches en uranium serait due à une réduction retardée des poudres initiales d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. L'O/M de cette phase devrait être différent de celui de la matrice du Lot A.

<sup>91</sup> En coexistence avec F1 dans le centre des amas riches en uranium (et en porosité) avec un rapport Gd/M globale proche de 0.20 ( $14\%$  m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

<sup>92</sup> L'O/M de cette phase pourrait être différent de celui de la matrice du Lot A.

à 0.90 (trouvée lors de la réduction de la phase  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$ ).

Il est important de signaler que, dans tous les cas, les échantillons analysés présentent beaucoup d'hétérogénéités, même quand ils sont fabriqués avec des teneurs qui devraient conduire à des pastilles homogènes. Dans ce sens, l'existence d'amas C2/F2 dans les lots avec des rapports Gd/M supérieurs à 0.8 serait due à la faible diffusion des espèces cationiques. Ce problème se retrouve dans les solutions solides à faibles teneurs [Manzel, 1980], surtout quand la voie de fabrication est sèche (frittage de poudres broyées) [Riella, 1991].

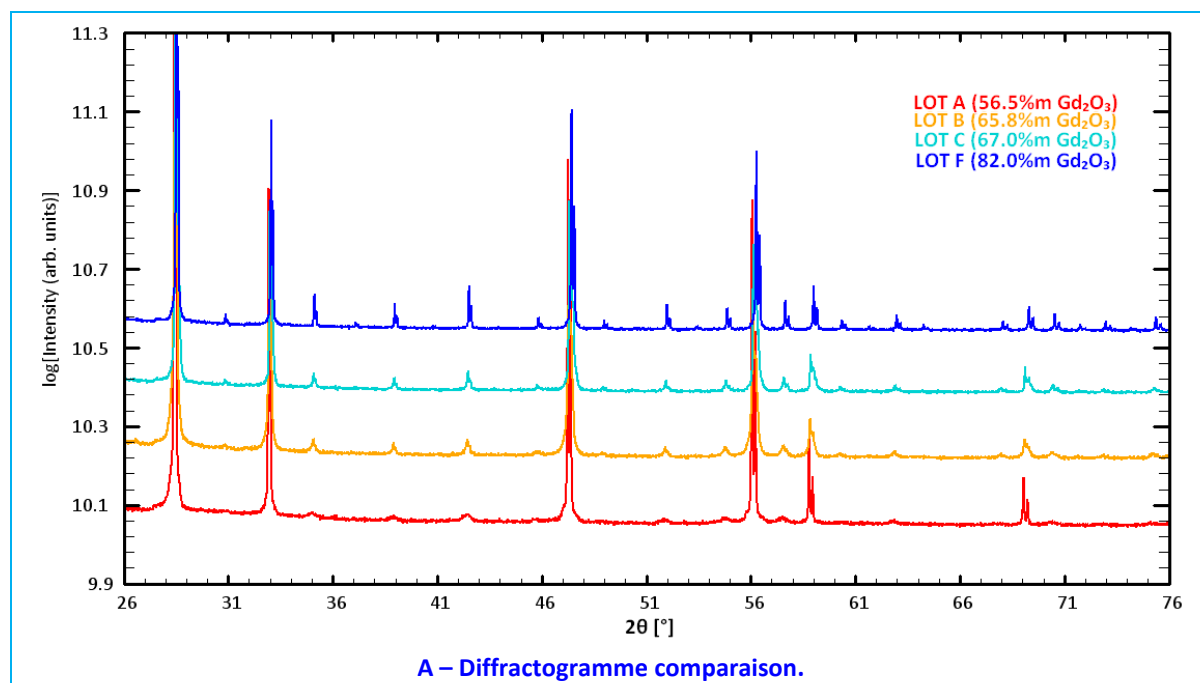
Le **Tableau .4.7** résume les conclusions faites jusqu'ici.

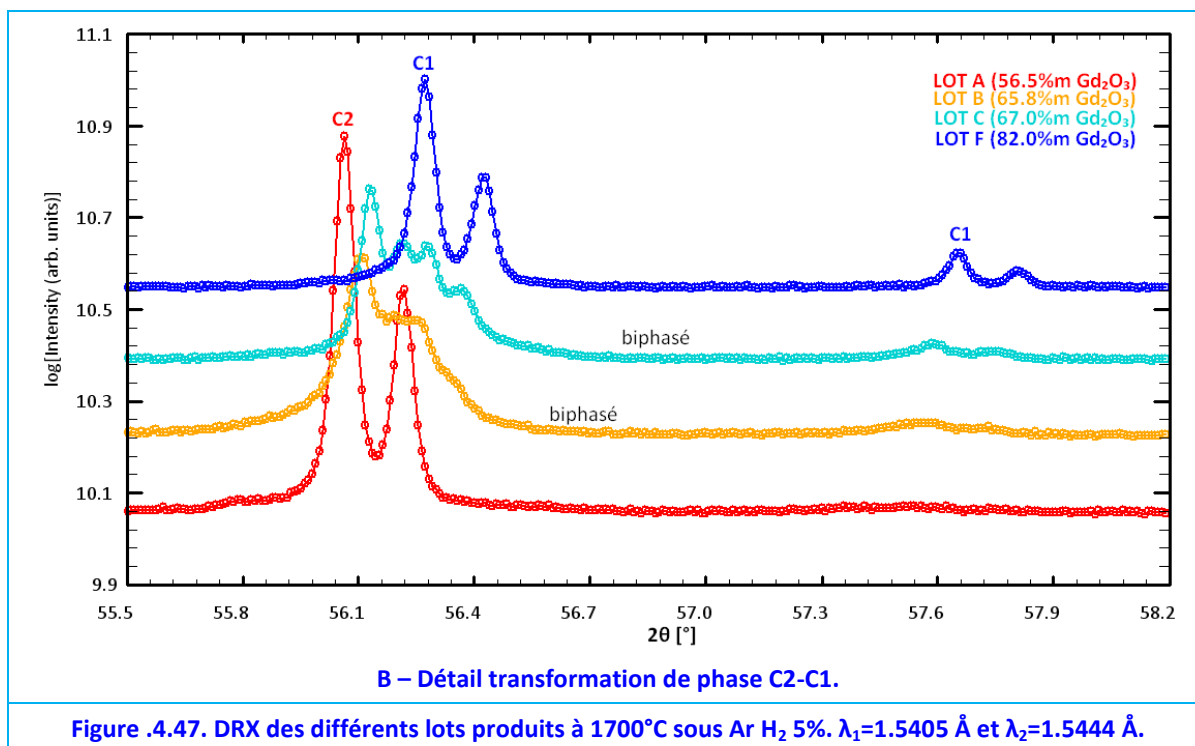
**Tableau .4.7. Domaines de compositions des phases repérées sur les échantillons produits à 1700°C sous Ar H<sub>2</sub> 5% (8h).**

Phases-Compositions	Limites stoechiométriques					
	Inférieure			Supérieure		
	Gd/M	Gd/U	%m Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd/M	Gd/U	%m Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>F1 – (U,Gd)O<sub>2</sub></b>	0.0	0.0	0.0%	0.09	0.1	6.2%
<b>F2</b>	0.24	0.3	17.4%	0.45	0.7	33%
<b>C2</b>	0.50	1.0	40%	0.70	2.25	60.2%
<b>C1</b>	0.80	4.0	73%	0.9	10	86%
<b>m-(Gd,U)<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.90	10	86%	1.0	∞	100%

\*Les incertitudes sont portées sur le dernier chiffre.

Les résultats DRX sont présentés en **Figure .4.47**. La première caractéristique importante est la structure cubique qui semble se conserver pour toutes les compositions étudiées sous Ar H<sub>2</sub> 5%, avec un léger décalage sur le paramètre de maille. D'autre part, suite au frittage à 1700°C sous Ar H<sub>2</sub> 5%, le C-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pur devient monoclinique. Malgré les fortes teneurs en Gd, cette phase monoclinique n'a pas été détectée dans les échantillons comportant de l'uranium, ce qui est interprété comme une stabilisation de la forme cubique due à la présence de l'uranium.





Au synchrotron, la présence de quelques traces de la phase hexagonale  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$  a aussi été observée, mais seulement dans l'échantillon du lot E (teneur 79.8%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ). Ceci pourrait être lié à la présence des grains biphasés de type D, où les grains riches en Gd seraient en réalité des grains de  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  en décomposition. Si cela est vrai, alors les grains biphasés auraient été frittés sous un potentiel d'oxygène localement plus oxydant que le reste de la matrice. Cette dernière hypothèse n'est pas vérifiable dans nos installations, mais est cohérente avec la décomposition observée de la phase  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  (cf. §.3.3.2, page 70).

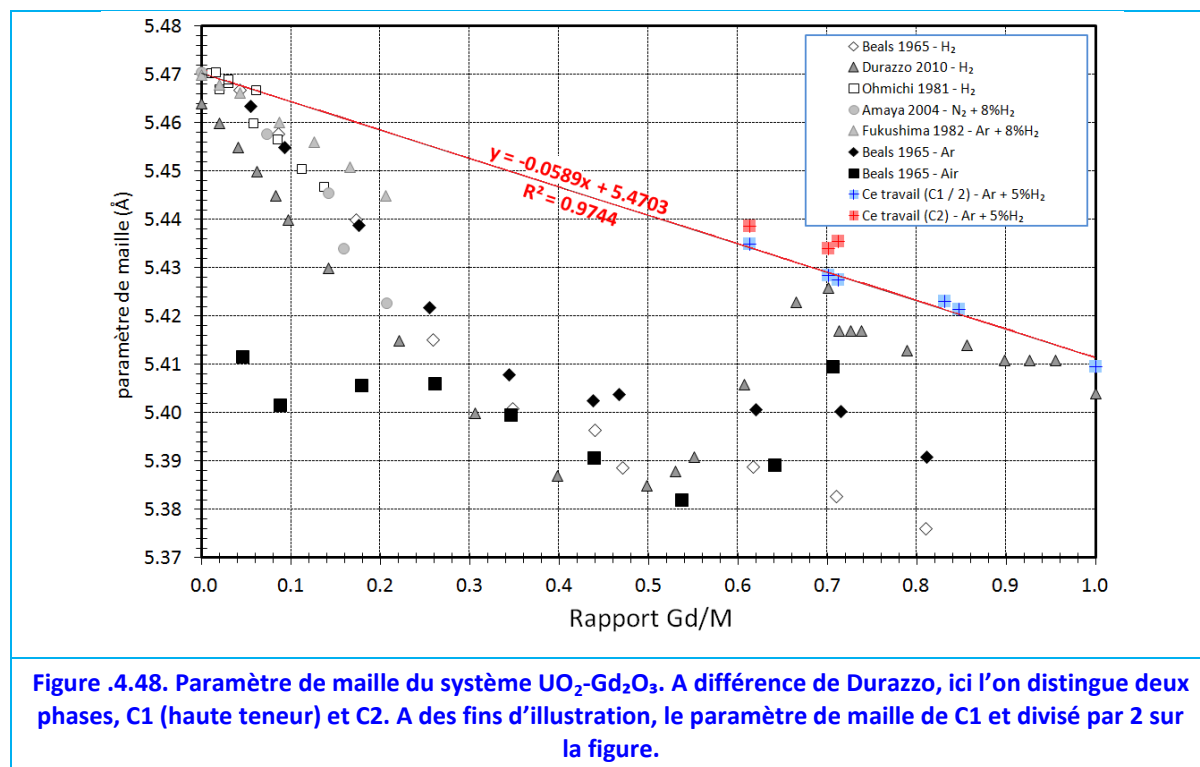
Tous les paramètres de maille sont résumés sur le [Tableau .4.8](#).

**Tableau .4.8. Paramètres de maille.**

Lot	%m $\text{Gd}_2\text{O}_3$	Gd/M	Gd/U	Phase C2	Phase C1	Phase $\delta$
Lot A**	56.5%	0.66	1.9	5.43(86) Å	~10.87 Å	pas observée
Lot B	65.8%	0.74	2.9	5.43(40) Å	10.85(7) Å	pas observée
Lot C	67.0%	0.75	3.0	5.43(55) Å	10.85(5) Å	pas observée
Lot E	79.8%	0.85	5.9	pas observée	10.84(6)-10.84(8)* Å	a=10.0(7) Å, c=9.5(3) Å
Lot F	82.0%	0.87	6.8	pas observée	10.8(43)-10.83(8)* Å	pas observée

\* mesure synchrotron. \*\* Le lot A présente des pics de faibles intensités avec des paramètres de maille autour de 5.44 Å. Les incertitudes sont portées sur les chiffres entre parenthèses.

La comparaison des résultats obtenus avec ceux de la littérature est présentée en [Figure .4.48](#). Un aspect remarquable est que si l'on divise par deux le paramètre de maille de la phase C1 comme celui rapporté pour le C- $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , alors en traçant la variation de ce paramètre en fonction de la teneur atomique en Gd on trouve que, pour les compositions étudiées, la loi de Végard est valide, avec un coefficient de détermination,  $R^2$ , de 0.9744. Cela correspond au trait rouge dessiné sur la [Figure .4.48](#).



Ce type de comportement n'est pas prévu par le modèle simple de sphères ioniques proposé par [Ohmichi, 1981], qui est valable pour les solutions solides jusqu'à des teneurs de 50%  $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ .

Une autre interprétation structurale a été donnée par [Kang, 1997]. Kang a observé que les terres rares présentent toute une famille d'oxydes binaires où coexistent les valences +3 et +4, aboutissant à des structures liées à une fluorine déficitaire en oxygène. Le modèle de Kang, n'est pas applicable dans nos cas où l'uranium peut présenter des états d'oxydation supérieurs à 4. Par ailleurs, nous n'avons pas pu proposer une structure pour la phase C2 en faisant une simple substitution des cations d'U par des cations de Gd. Cela montre que dans ce type de matériau le seul mécanisme de substitution cationique n'est plus valable à forte teneurs.

L'utilisation de la loi de Végard, qui est vérifiée pour nos fabrications, permet d'estimer les teneurs en Gd des phases fluorines observées dans le diffractogramme du lot A (cf. Figure 4.21, page 90). Pour la structure de maille  $a = 5.45(9)$  Å, la teneur devrait être d'environ  $19 \pm 2\% \text{m Gd}_2\text{O}_3$  ; pour celle à  $5.44(2)$  Å,  $48 \pm 2\% \text{m Gd}_2\text{O}_3$ . Les pics correspondant à un paramètre de maille de  $5.42(6)$  Å devraient comporter des teneurs de  $74 \pm 2\% \text{m Gd}_2\text{O}_3$ . Ces résultats sont résumés sur le Tableau 4.9.

Tableau 4.9. Teneurs en gadolinium estimées à partir de la loi de Végard.

Paramètre de maille [Å]	Teneur en Gd [%m $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ]
5.45(9)	$19 \pm 2\%$
5.44(2)	$48 \pm 2\%$
5.43(8)	$54 \pm 2\%$
5.42(6)	$74 \pm 2\%$

Les valeurs présentées peuvent être utilisées en parallèle avec celles montrées lors de l'étude du lot A (cf. Tableau 4.4, page 91). En réalisant cela, on peut supposer que les phases F1 et F2 sont à l'origine des pics avec les deux paramètres de maille les plus larges. Leurs paramètres de maille ne respecteraient pas la loi de Végard ici proposée, mais suivraient ceux rapportés sur la Figure 4.21 (en accord avec la littérature sur les faibles te-



neurs). La structure de 5.42(6) Å pourrait être due : soit à la présence de la phase C1 (pas observée dans le lot A), soit correspondre à des teneurs comprises entre 54 et 64%  $\text{m Gd}_2\text{O}_3$  (cf. Tableau .4.4). Si cette dernière proposition est vraie, alors il pourrait s'agir des zones de fissuration, pauvres en Gd. Leurs paramètres de maille si petits pourraient être dus à un rapport O/M différent du reste de la matrice, par exemple dû à l'existence de lacunes d'oxygène. Néanmoins, l'analyse des faibles teneurs est au-delà du cadre de cette thèse.

## .4.5. Etude du Diagramme de Phases avec Couples d'Interdiffusion

L'étude présentée a permis d'identifier plusieurs phases inattendues, notamment C1 et C2. Une façon complémentaire d'étudier un système à éléments chimiques multiples consiste à employer des couples d'interdiffusion [Kirkaldy, 1958]. Ceci permet de confirmer les limites d'existence des phases et d'en repérer des nouvelles. Il faut toutefois noter que cette technique peut présenter des inconvénients : des phases métastables<sup>93</sup> peuvent être formées tandis que des phases stables peuvent passer inaperçues<sup>94</sup> [Kodentsov, 2001].

### .4.5.1. Etudes Précédentes

Trois études avec couples d'interdiffusion ont été trouvées dans la littérature portant sur des couples  $\text{UO}_2$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

— La première a été conduite par [Loose, 1987]. Afin d'obtenir des couples d'interdiffusion, il a utilisé des poudres d' $\text{UO}_2$  et de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Une pastille crue précompactée de C- $\text{Gd}_2\text{O}_3$  a été placée au sein d'un cylindre constitué de poudres d' $\text{UO}_2$  et l'ensemble fut compacté en effectuant une pression de 166 MPa. Plusieurs types de frittage ont été réalisés à 1600 et 1900°C pendant 4, 16 et 64 h. Dans tous les cas, l'atmosphère employée a été l'hydrogène.

Les profils de concentration le long du couple ont été déterminés par radiographie  $\alpha$  après irradiation des échantillons dans un réacteur TRIGA. Les mesures ont été réalisées tous les 10  $\mu\text{m}$ . Loose distingue visuellement 4 zones :  $\text{UO}_2$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  et deux zones intermédiaires : probablement les phases C1 et C2 qui s'étalent dans un profil de 200  $\mu\text{m}$  de largeur.

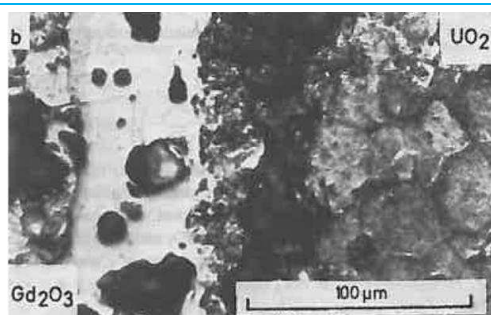


Figure .4.49. Couple d'interdiffusion, 1900°C, 64h, sous  $\text{H}_2$  d'après [Loose, 1987]

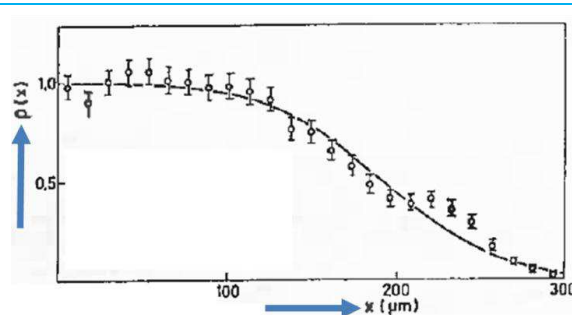


Figure .4.50. Profil de concentration de l'uranium (couple  $\text{UO}_2$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 1900°C, 64h) [Loose, 1987]

<sup>93</sup> Stabilisées par la présence d'impuretés, principalement N et C.

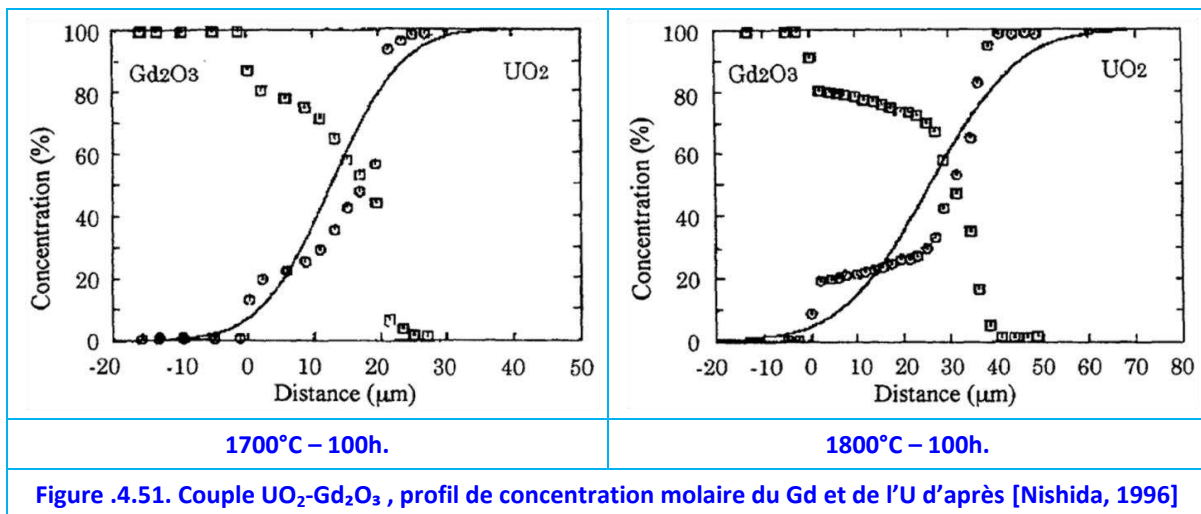
<sup>94</sup> Par exemple à cause d'une mauvaise diffusion des cations et/ou des cinétiques de formation trop lentes.

A partir de ces données, Loose détermine la diffusivité effective des cations d'uranium comme :

$$D_U [cm^2/s] = 3.3 \times 10^{-6} e^{-\frac{200000}{RT}} \quad \text{Équation .4.1}$$

Où R est la constante des gaz<sup>95</sup> et T, la température en degré Kelvin.

— [Nishida, 1996] réalise le deuxième test avec des couples d'interdiffusions de la même manière que [Loose, 1987], sauf que le traitement thermique est conduit sous une atmosphère de N<sub>2</sub> H<sub>2</sub> 8% à deux températures différentes : 1700°C et 1800°C pendant 100 h. La caractérisation des profils de concentration a été réalisée avec la technique EDS (en regardant les lignes Mα1 de l'U et Lα1 du Gd) tous les 2.5 μm.



**Figure .4.51. Couple UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , profil de concentration molaire du Gd et de l'U d'après [Nishida, 1996]**

[Nishida, 1996] observe la formation d'une phase intermédiaire entre UO<sub>2</sub> et C-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qu'il considère être la solution solide. Cependant les teneurs en Gd, dans les deux cas présentés, sont de l'ordre de 80% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ainsi Nishida aurait obtenu la phase C1. Notons ici, que malgré un temps de frittage plus long que celui de Loose, le profil de diffusion est plus étroit : seulement 70 μm.

Finalement, le coefficient de diffusivité apparent est approximé selon,

$$D_U [cm^2/s] = 1.0 \times 10^{-5} e^{-\frac{260000}{RT}} \quad \text{Équation .4.2}$$

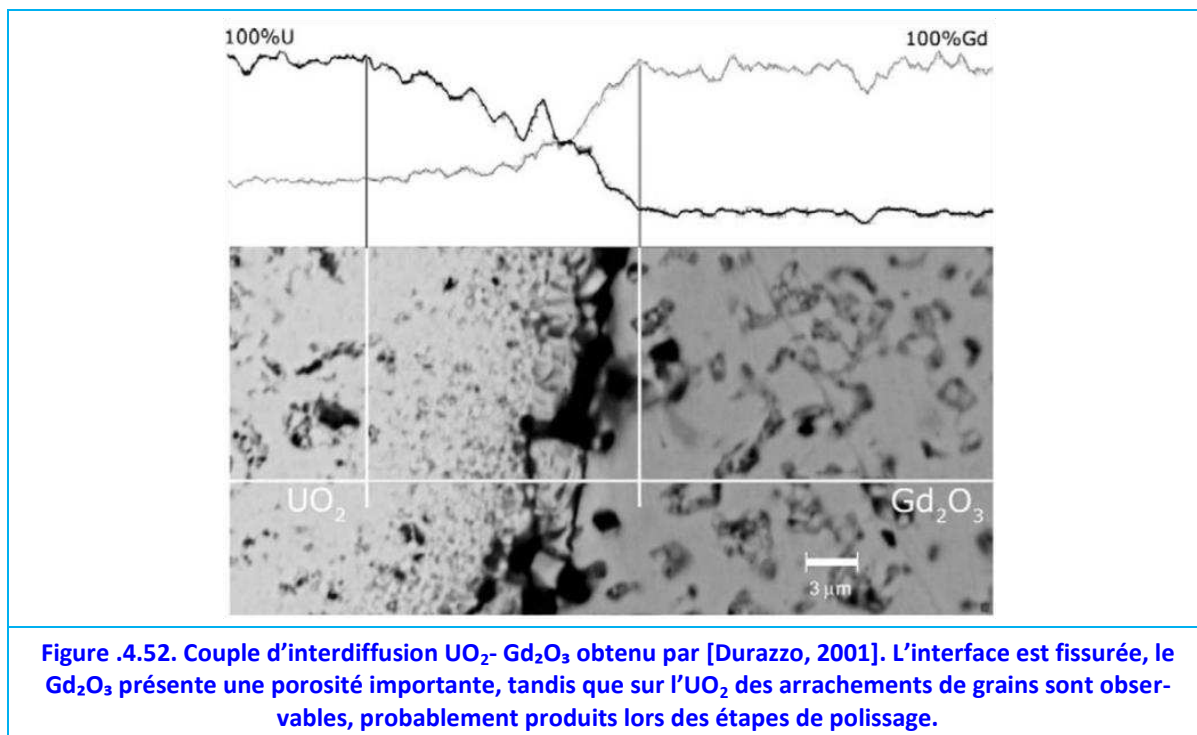
Cette loi ne considère pas la formation de la phase C1 et représente seulement une valeur pondérée. De plus, cette valeur est d'un ordre de grandeur plus petit que celui rapporté par Loose. Finalement, Nishida compare ses résultats à ceux de la diffusion inter et intra-granulaire de l'uranium dans l'UO<sub>2</sub> et conclut à l'occurrence d'une diffusion aux joints de grains et d'une diffusion en volume.

— La troisième expérience a été réalisée par [Durazzo, 2001] : il a conduit l'étude en employant des poudres pré-compactées d'UO<sub>2</sub> et de C-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qu'il a ensuite pressé ensemble jusqu'à atteindre 50% DT. Le couple a été ensuite mis en contact et fritté à 1650°C pendant 3h sous une atmosphère de H<sub>2</sub>. Le couple ainsi obtenu, présente une zone d'interdiffusion d'environ 14 μm, selon les mesures EPMA<sup>96</sup> réalisées, mais ne permet pas

<sup>95</sup> 8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

<sup>96</sup> Electron Probe Micro Analysis.

d'apprécier visuellement l'existence des phases C1 ni C2, [Figure .4.52](#). L'interface obtenue par [Durazzo](#) est assez fissurée, ceci serait dû au changement de phase cubique-monoclinique du  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (§ .2.2.1, [page 56](#)). A cela peut s'ajouter l'utilisation de températures de recuit plus faibles et des temps plus courts que les deux autres auteurs. Cette transformation allotropique pourrait éventuellement perturber la diffusion des cations. Toutefois, [Durazzo](#) soutient l'existence de phases intermédiaires entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  par analogie avec les systèmes Pr-O, Ce-O et Tb-O.



Dans les trois cas, les chercheurs sont partis de poudres pré-compactées d' $\text{UO}_2$  et de C- $\text{Gd}_2\text{O}_3$  pures. Les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants pour la compréhension du diagramme de phases sous Ar  $\text{H}_2$  5% car ils ne sont pas en accord les uns avec les autres ; d'ailleurs le coefficient de diffusion effectif obtenu par [Loose](#) ([Équation .4.1](#)) diffère d'un ordre de grandeur avec celui de [Nishida](#) ([Équation .4.2](#)). Une hypothèse possible serait l'utilisation des poudres de C- $\text{Gd}_2\text{O}_3$  qui subissent une transformation polymorphique à une température comprise entre 1200 et 1400°C. Ce problème serait en partie éliminé pour des temps de recuit assez long. La vitesse de chauffe pourrait aussi avoir une influence. Finalement leurs études ne permettent pas de déterminer les limites stœchiométriques, notamment de l'interphase C1-C2 qui n'est pas mise en évidence sauf dans le travail de [Loose](#).

#### .4.5.2. Couples Étudiés

Les résultats obtenus pendant cette thèse ont montré l'existence de plusieurs phases intermédiaires entre  $\text{UO}_2$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Ces phases doivent être prises en compte pour l'interprétation des couples d'interdiffusion. C'est pourquoi, à la différence des travaux de la littérature, quatre couples avec des compositions intermédiaires ont été fabriqués à partir des échantillons déjà frittés : un couple  $\text{UO}_2$  avec C2, un autre entre  $\text{UO}_2$  et un échantillon biphasé (65.8%  $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ ), un couple entre C2 et C1 et finalement un couple C1 avec  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  monoclinique. Le [Tableau .4.10](#) résume les conditions d'élaboration. Dans tous les cas la vitesse de montée en température et de refroidissement a été de  $300^\circ\text{C h}^{-1}$ .

Tableau .4.10. Interfaces étudiées avec couples d'interdiffusion et conditions de fabrication.

Couple	Temps [h]	Température	Atmosphère
UO <sub>2</sub> - C2	24	1700°C	Ar H <sub>2</sub> 5%
UO <sub>2</sub> - C2/C1	24	1700°C	Ar H <sub>2</sub> 5%
C2 - C1	24	1700°C	Ar H <sub>2</sub> 5%
C1 - mGd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	1700°C	Ar H <sub>2</sub> 5%

### .4.5.3. Méthode Expérimentale

La fabrication des couples d'interdiffusion a été réalisée par les techniques conventionnelles : les surfaces des échantillons à coupler ont été finement polies, mises en contact et recuites à haute température sous atmosphère contrôlée.

Les échantillons utilisés sont les mêmes que ceux qui ont été fabriqués et caractérisés en §.4, page 76. Les disques d'UO<sub>2</sub> ont été obtenus par frittage de poudres d'UO<sub>2+x</sub> à 1700°C sous Ar H<sub>2</sub> 5% pendant 4h.

Dans tous les cas, les échantillons ont été découpés en forme de disques de 8 mm de diamètre et entre 1 et 3 mm de hauteur qui ont été ensuite polis avec des draps de polissage P 800 (taille de grain 35 µm<sup>97</sup>), P 1200 (22 µm) et P 2400 (15.3 µm) en employant de l'eau comme lubrifiant. Entre chaque polissage, les échantillons ont été nettoyés par ultrason dans de l'acétone. Finalement, un polissage miroir a été effectué avec un drap diamanté et une pâte diamantée (taille des grains de 1 µm) pendant 20 min. Ceci a permis d'obtenir des surfaces lisses et presque sans rayures.

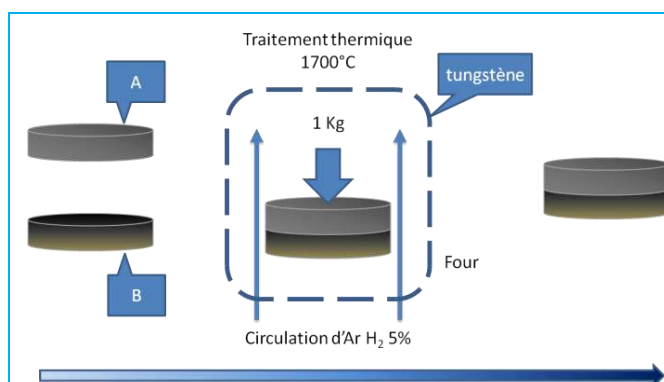


Figure .4.53. Fabrication d'un couple d'interdiffusion. Des disques polis ont été recuits à 1700°C sous un courant d'Ar H<sub>2</sub> 5%.

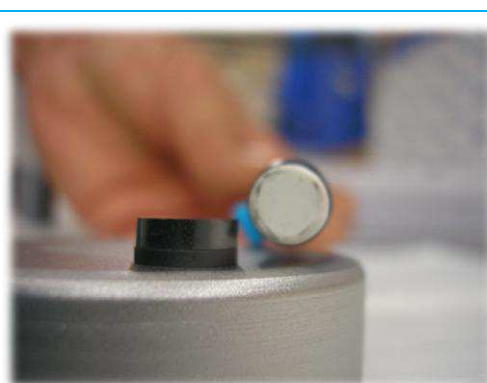


Figure .4.54. Disques polis avant traitement thermique

Les différents disques ainsi conditionnés ont été mis en contact en fonction des couples à fabriquer. Avant de commencer le traitement thermique, un poids d'environ 1 kg a été placé sur les couples afin d'assurer le contact entre les disques, Figure .4.53. Finalement, les couples ont été recuits sur des nacelles en tungstène, Figure .4.54, avec les conditions décrites sur le Tableau .4.10.

Une fois le traitement thermique finalisé, les couples recuits ont été enrobés dans une résine époxy (Araldite) dans le but de garantir la tenue mécanique lors des étapes suivantes de découpe et de polissage. Les échantillons ont été coupés perpendiculairement au plan d'interdiffusion avec une scie à fil, Figure .4.55.

<sup>97</sup> Equivalence Grift USA/Europe et taille de grain

Le polissage s'est opéré de la même manière que pour les disques de départ, sauf qu'une étape de polissage avec un drap P 4000 (5.5  $\mu\text{m}$ ) a été ajoutée avant le polissage diamant.

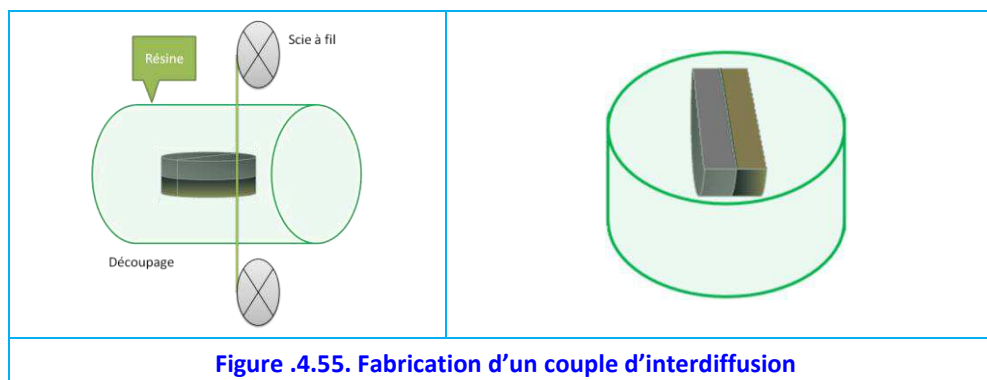


Figure 4.55. Fabrication d'un couple d'interdiffusion

#### 4.5.4. Résultats

Les couples ont été observés au microscope optique. Les interfaces sont illustrées dans les figures ci-dessous (Figure 4.56).

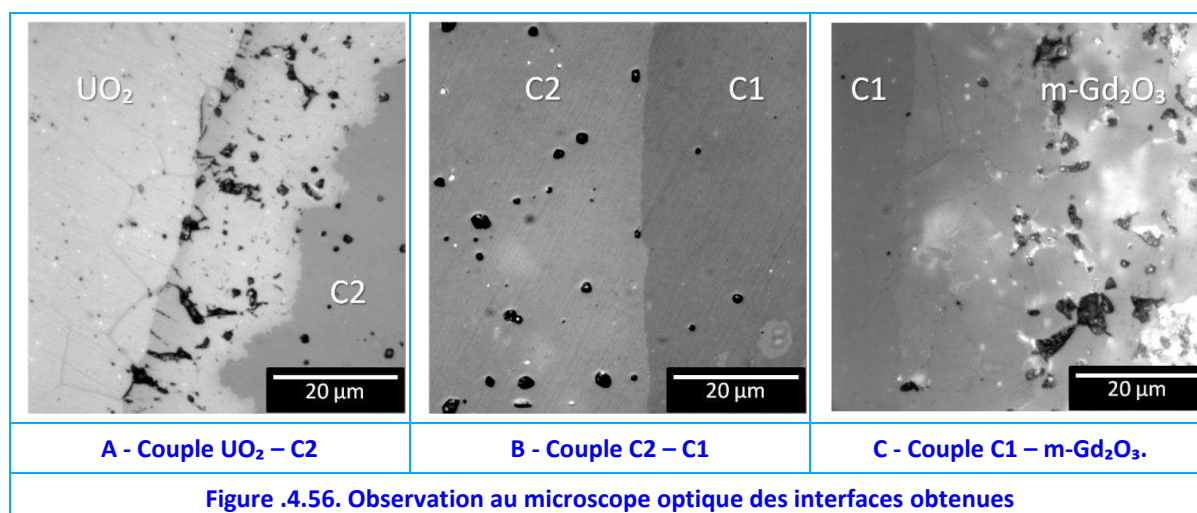


Figure 4.56. Observation au microscope optique des interfaces obtenues

La qualité des interfaces est très variable. En général les couples d'interdiffusion  $\text{UO}_2$  - C2 présentent une interface fragile et difficile à polir sans produire des arrachements de grains dans la zone d'interdiffusion. Les interfaces C1 - C2 et C1 -  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  sont le plus souvent bien soudées (Tableau 4.11). Dans la suite une présentation de ces interfaces sera effectuée.

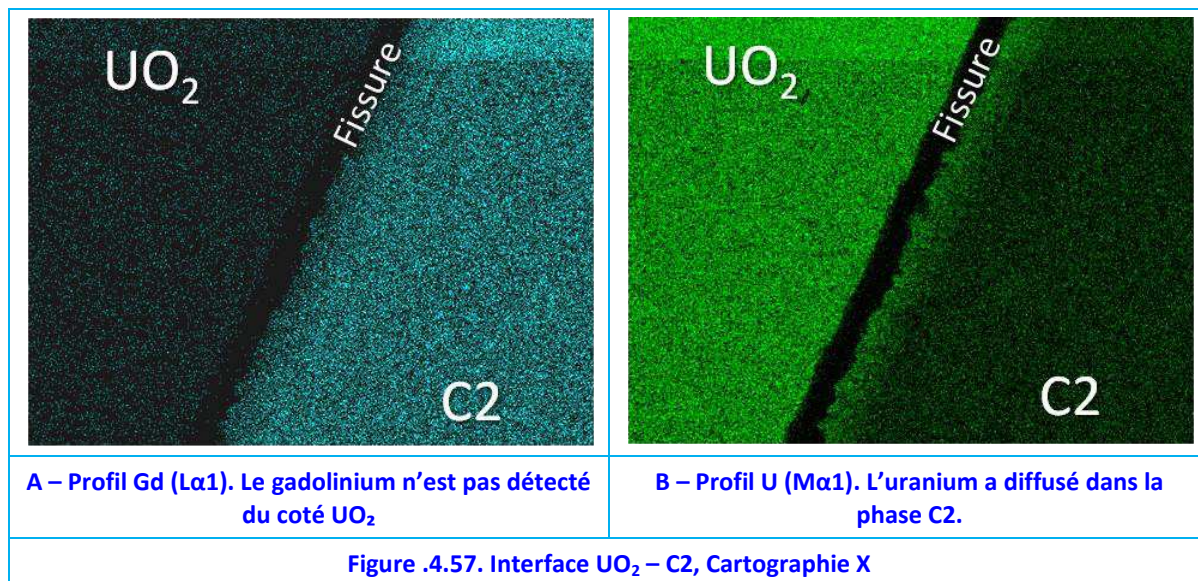
Tableau 4.11. Qualité des interfaces obtenues.

Couple	Echantillons couplés	Interface
$\text{UO}_2$ -C2	$\text{UO}_2$ - Lot A (56.5% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ )	Mauvaise
$\text{UO}_2$ - C2/C1	$\text{UO}_2$ - Lot B (65.8% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ )	Bien
C2-C1	Lot C (56.5% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ ) – Lot E (79.8% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ )	Très Bien
C1- $\text{mGd}_2\text{O}_3$	Lot F(82.0% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ ) – Lot G ( $\text{m-Gd}_2\text{O}_3$ )	Très Bien

##### 4.5.4.1. L'interface $\text{UO}_2$ - C2

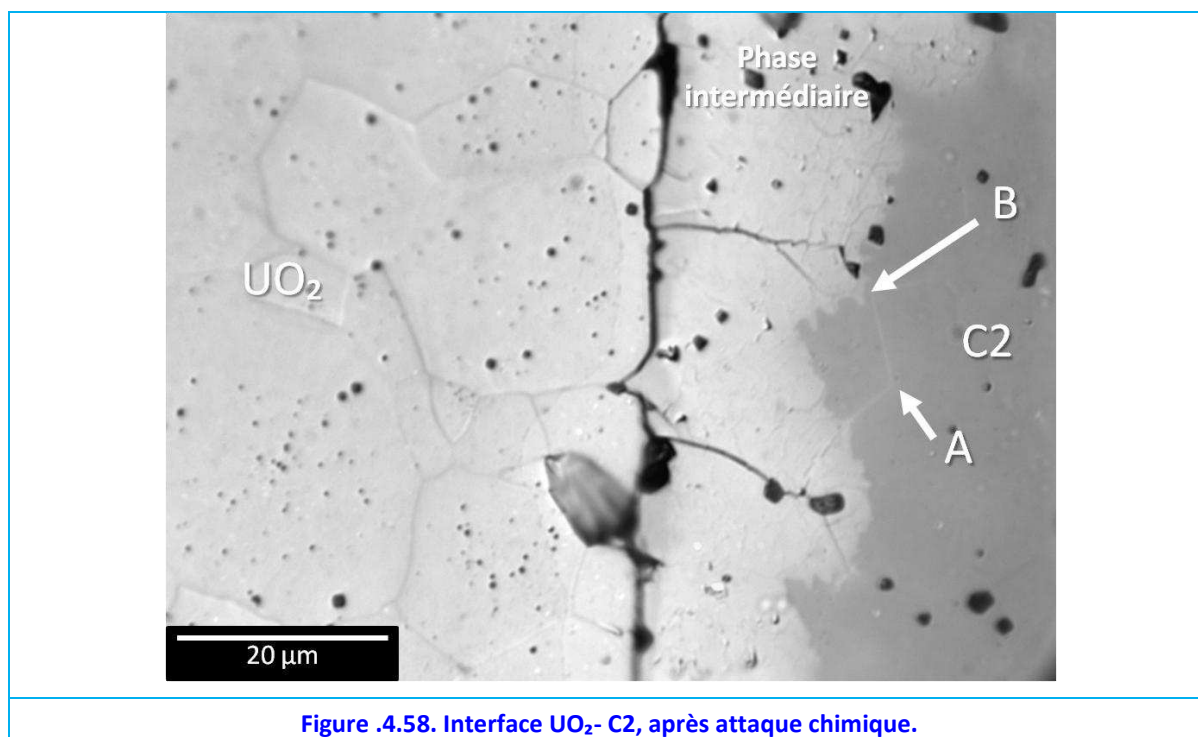
Cette interface est majoritairement fragile. Une ligne de fissuration est très souvent retrouvée lors du polissage. La fissuration survient toujours du côté  $\text{UO}_2$ , comme mis en évidence sur les cartographies X de la Figure 4.57. Du côté C2, la présence d'uranium peut être observé. Ceci indique qu'à haute température les deux disques ont été en contact, la fissure se serait produite lors du refroidissement (à 5°C/min).





Une phase intermédiaire peut être observée au microscope optique, l'épaisseur moyenne est d'environ 20  $\mu m$ . Cette phase serait la solution solide  $(U,Gd)O_2$  ou F2 (§.4.4.1, page 82), du fait de sa teneur en Gd. En général, cette phase est accompagnée par une importante porosité comme le montre la Figure .4.56.A.

De la diffusion intergranulaire est observable du côté de l' $UO_2$  (Figure .4.56.A). Cependant de la diffusion intergranulaire peut aussi être observé dans la phase C2 (indiqué A) sur la Figure .4.58. Cette figure présente l'interface  $UO_2$  - C2 suite à un polissage à l'OPU, ce type de traitement permet de mettre en évidence les joints de grains. D'autre part, la frontière C2 - phase intermédiaire n'est pas droite, mais décrit des zigzags (indiqué B, Figure .4.58).



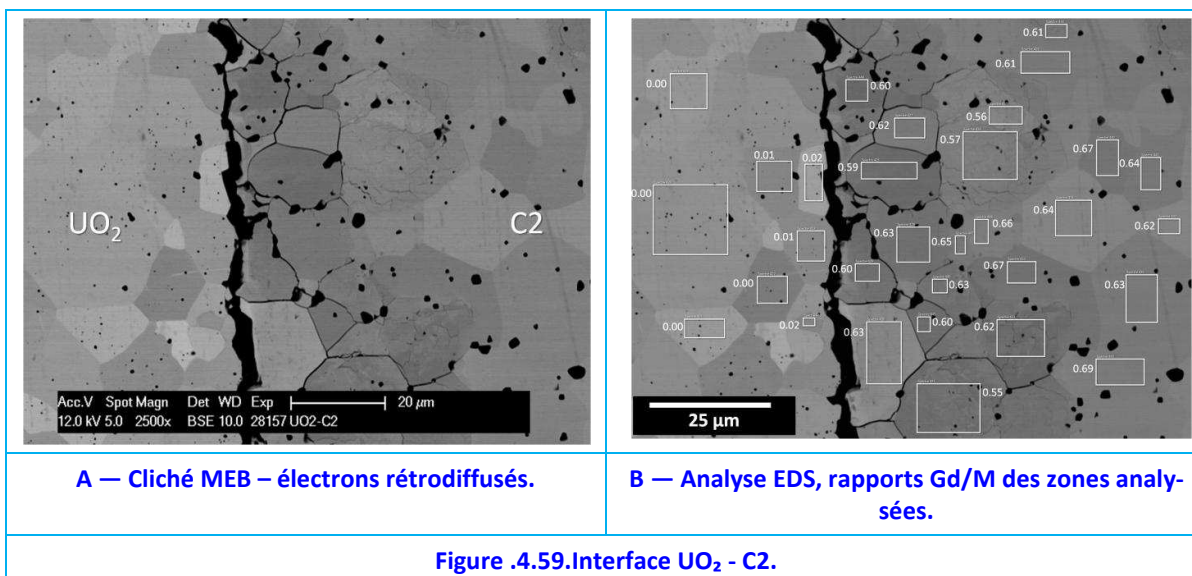
**Figure .4.58. Interface  $UO_2$ - C2, après attaque chimique.**

L'étude de l'interface au MEB, révèle que la phase intermédiaire présente une importante décohésion des grains, Figure .4.59.A, ce qui expliquerait en partie le fait d'observer une fissuration et une porosité élevées : les grains entre  $UO_2$  et la phase intermédiaire seraient arrachés pendant les étapes de polissage. Cette idée permet d'expliquer la forme

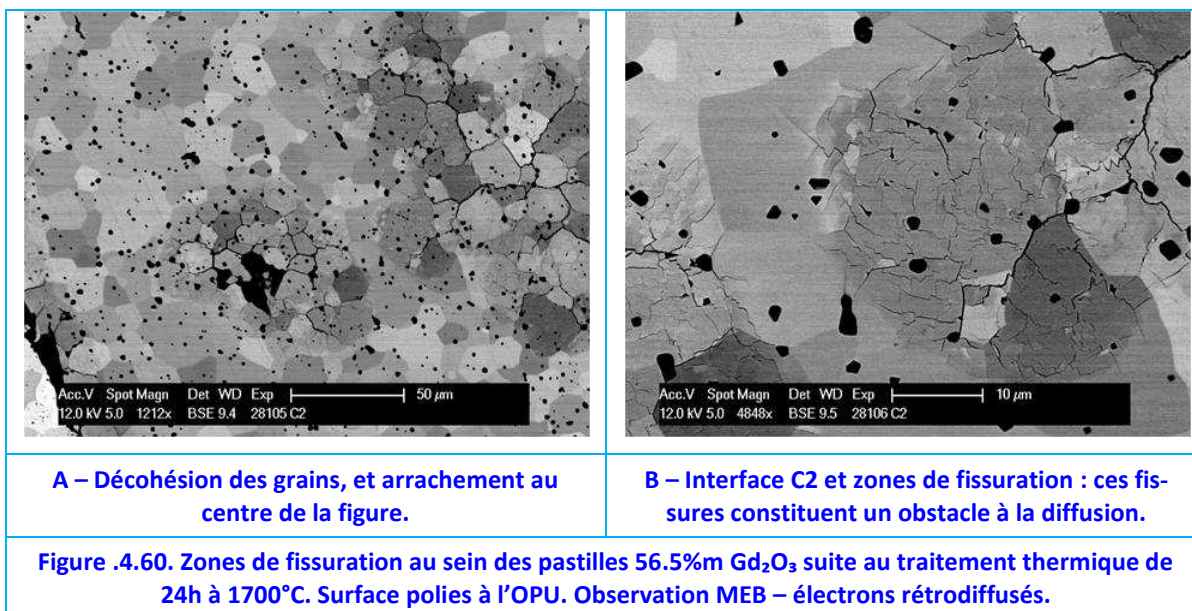


asymétrique de la ligne de fissuration.

Les mesures EDS, montrent que la zone intermédiaire a des rapports Gd/M légèrement plus faibles que ceux de la matrice C2, [Figure .4.59.B](#). Toutefois, les grains les moins riches en Gd, du côté droit de la [Figure .4.59.B](#), ne se trouvent pas à l'interface avec  $\text{UO}_2$  mais à 25  $\mu\text{m}$  de celle-ci. Ces zones pauvres en Gd (Gd/M autour de 0.57) avaient été déjà recensées dans les pastilles du lot A ([§.4.4.1, page 82](#)).



Les grains pauvres en Gd au sein de la phase C2 présentent une morphologie très particulière, telle que l'illustre la [Figure .4.60](#). Notons ici le facettage des pores suite au long traitement thermique (24h) sur la [Figure .4.60.B](#).



Finalement, les analyses EDS ne montrent pas de traces d'impuretés à l'origine de ces morphologies pauvres en gadolinium.

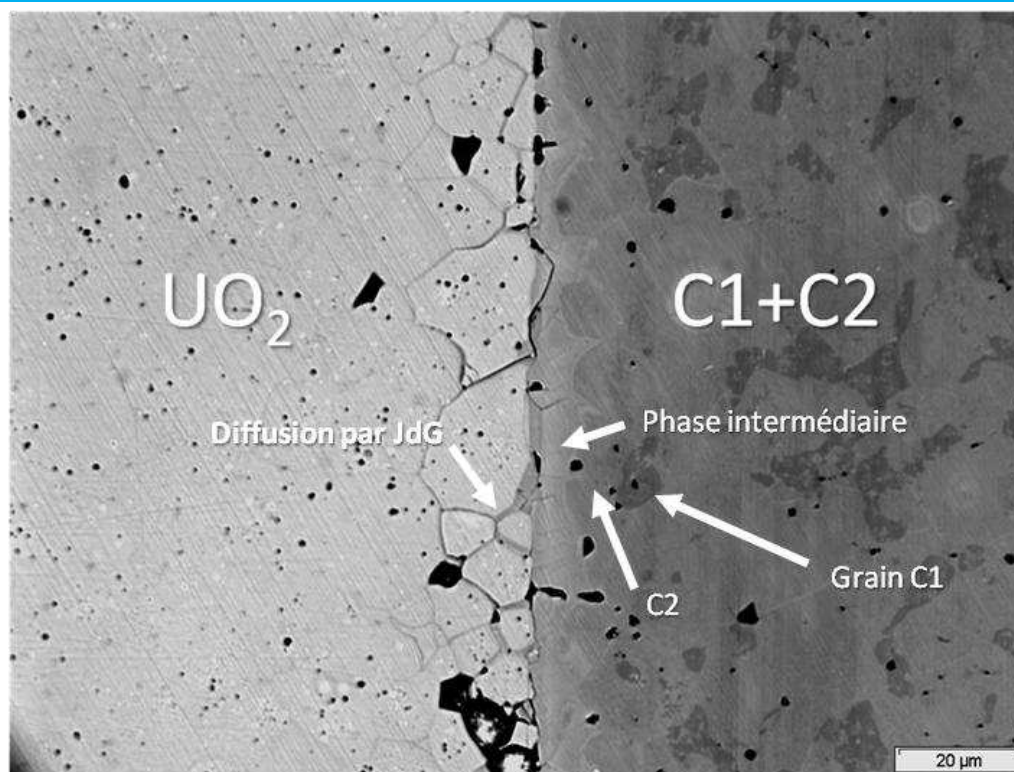
En guise de conclusion, l'interdiffusion entre la phase C2 et l' $\text{UO}_2$  est hétérogène et se présente difficile dû à l'occurrence de plusieurs phénomènes. Premièrement, une faible diffusion apparente des espèces cationiques laquelle ne suffit pas à diluer les zones pauvres en gadolinium. Deuxièmement, ces zones pauvres en gadolinium ont tendance à présenter une importante fissuration comme une décohésion des grains, ce qui empêche

la diffusion. Finalement, le fait que la teneur de cette phase intermédiaire, soit moyenne entre l' $\text{UO}_2$  et C2 a pour conséquence qu'elle se forme à l'interface  $\text{UO}_2$  - C2, constituant une espèce de barrière de diffusion. Toutefois, il est important de noter que ceci n'est pas une règle générale : au long de l'interface, des zones bien soudées sont observables et présentent une diffusion intergranulaire du Gd dans l' $\text{UO}_2$  et la phase intermédiaire, supposée être la phase F2, [Figure .4.56.A](#).

#### **.4.5.4.2. Interface $\text{UO}_2$ - C2/C1**

Afin de confirmer que la phase C2 du lot A ( $\text{Gd}/\text{M} = 0.5$ ) est la même que celle des lots B et C ( $\text{Gd}/\text{M} = 0.7$ ) un test entre un disque d' $\text{UO}_2$  et un échantillon biphasé (65% $\text{m}$ ) a été fait (1700°C, 24h, Ar  $\text{H}_2$  5%), [Figure .4.61](#).

Sur ce couple sont observables :  $\text{UO}_2$ , des grains de C1 (de couleur gris sombre) sur la moitié droite de la [Figure .4.61](#), une matrice C2 (côté droit) et la phase intermédiaire, formée sur le côté C2 où l'uranium diffuserait par un mécanisme intragranulaire. Notons que le front de diffusion de cette dernière ne forme pas une ligne droite. L'interdiffusion du gadolinium dans l' $\text{UO}_2$  semble se produire au niveau des joints de grains.



**Figure .4.61. Interface  $\text{UO}_2$  – biphasé C2+C1. Diffusion intergranulaire du Gd dans l' $\text{UO}_2$  et diffusion intragranulaire de l'uranium dans les phases riches en Gd.**

Une cartographie X sur cette interface confirme le fait que le gadolinium, présent dans la phase C2, diffuse par les joints de grains de  $\text{UO}_2$ , [Figure .4.62](#).

Enfin, comme dans le cas  $\text{UO}_2$  - C2, quelques grains ont été arrachés pendant les étapes de polissage, notamment là où il y a eu diffusion intergranulaire du Gd, cependant ce couple présente une meilleure tenue mécanique et moins de porosité.

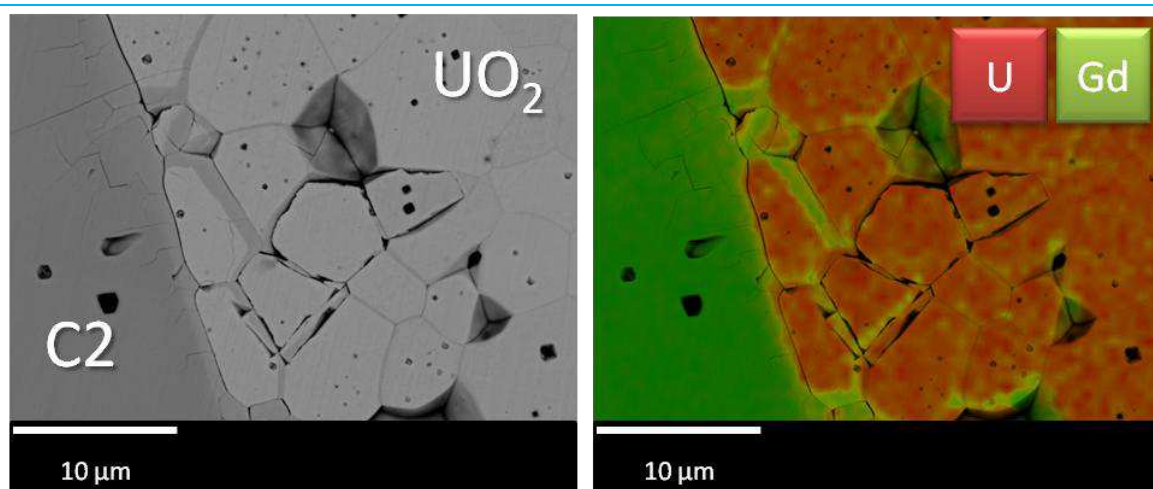


Figure .4.62. Image MEB-BSE et cartographie X de l'interface de diffusion du couple  $\text{UO}_2$  - C2/C1 biphasé (1700°C – 24h – Ar H<sub>2</sub> 5%)

Ceci pourrait être dû au fait de que dans les échantillons biphasés, la phase C2 est saturée en Gd ( $\text{Gd}/\text{M} = 0.7$ ) tandis que dans les échantillons du lot A, la phase C2 n'est pas saturée ( $\text{Gd}/\text{M}$  autour de 0.66) et présente :

- des zones pauvres en Gd avec une mauvaise tenue mécanique, et
- une forte densité de fissures qui pourraient bloquer la diffusion des cations.

Cette différence pourrait expliquer que le couple ait mieux diffusé.

#### .4.5.4.3. L'interface C2-C1

L'interface C2-C1, a été caractérisée dans le but de vérifier les limites stœchiométriques des phases. Le couple a été fabriqué à partir de disques de 56.5% et de 79.3% p  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  et présente toujours une bonne cohésion sauf à quelques endroits, où des lignes de porosité s'y trouvent en témoignant d'un contact imparfait lors du recuit, Figure .4.63.

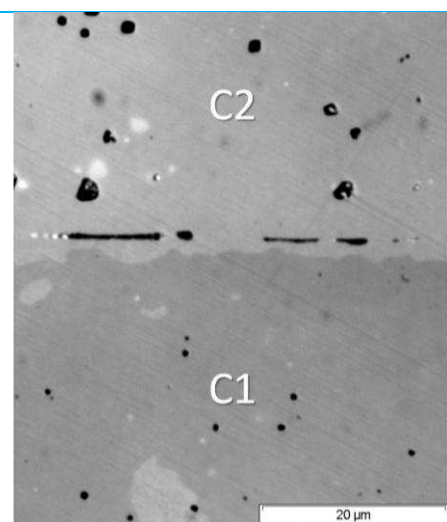


Figure .4.63. Interface C2-C1, image microscope optique.

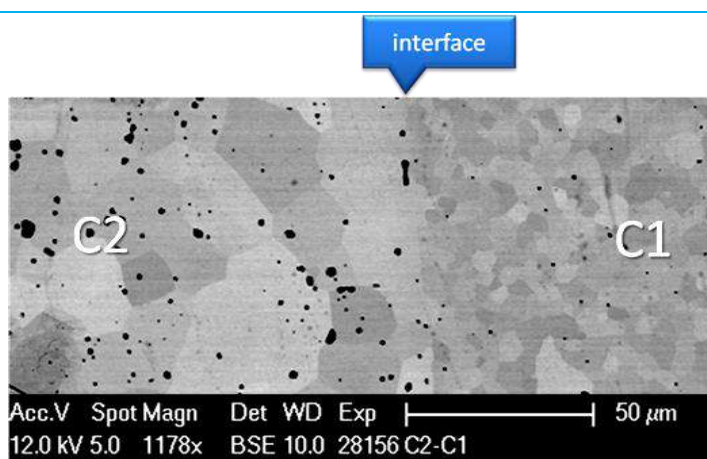


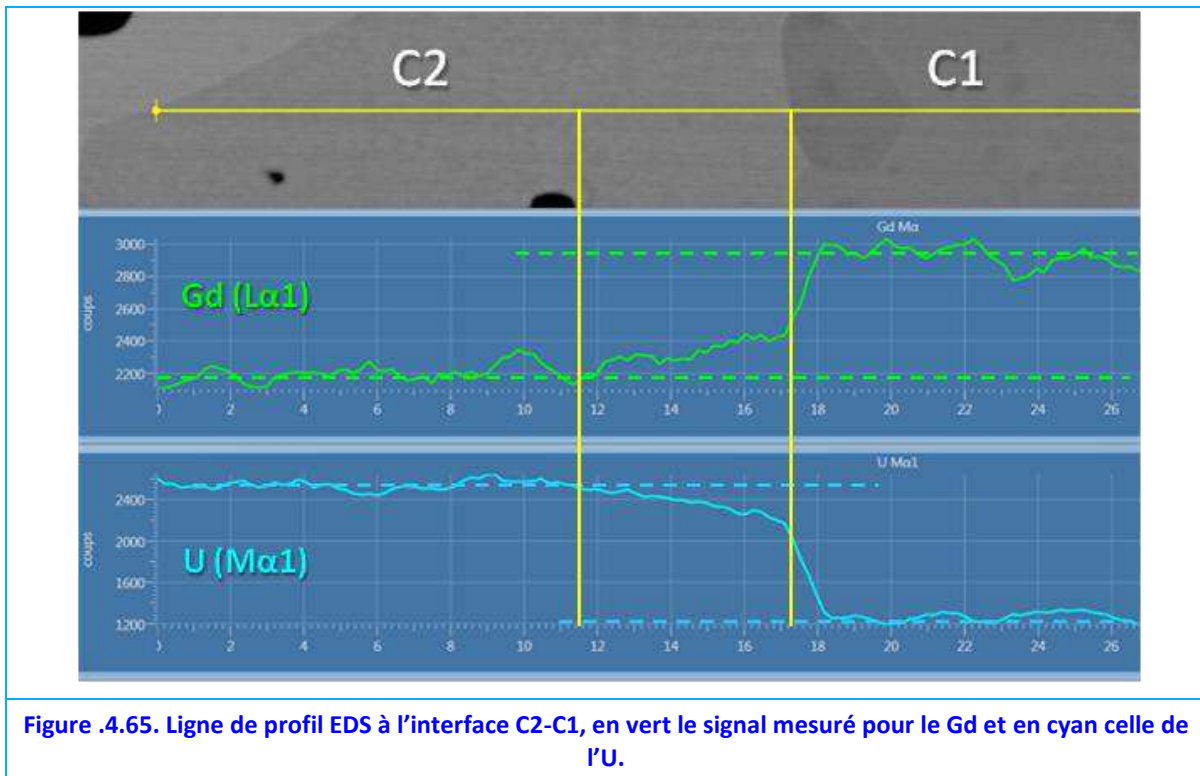
Figure .4.64. Interface C2-C1 observation au MEB, électrons rétrodiffusés.

L'observation de l'interface au MEB<sup>98</sup> confirme qu'aucune phase intermédiaire n'est pré-

<sup>98</sup> et les polissages à l'OPU.



sente entre C2 et C1, [Figure .4.64](#). Le profil de concentration obtenue par EDS, ne montre pas un profil de diffusion mais un changement rapide de concentration : le passage de C2 à C1 arrive en moins de  $1\text{ }\mu\text{m}$  (ce qui atteint la limite de détection de l'instrument). Cependant la phase C2 commence à se concentrer en Gd quelques  $7\text{ }\mu\text{m}$  avant l'interface. C'est-à-dire que la phase C2 s'étend vers de teneurs en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  légèrement plus élevée avant de se transformer en C1, ce qui est en concordance avec les résultats obtenus en §.4.4.2 (page 91). La phase C1, par contre ne présente aucun comportement particulier observable, [Figure .4.65](#).



#### .4.5.4.4. L'interface C1-m $\text{Gd}_2\text{O}_3$

En ce qui concerne l'interface C1-m $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , il est important de remarquer qu'elle a été fabriquée à partir d'un disque du lot F (82.0% m  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) et un disque de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  monoclinique (Lot G).

L'observation de cette interface est difficile. D'une part, le fort contraste de couleurs entre la phase C1 (noire) et le  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (blanc) complique le travail avec le microscope optique et d'autre part,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  étant un isolant électrique, les images obtenues avec le microscope électronique à balayage ont une qualité dégradée tout comme les études avec la technique EDS. Néanmoins, un vrai profil d'interdiffusion est observé.

Ce dernier couple présente une très bonne cohésion, mis à part quelques lignes de porosité témoignant de la séparation des échantillons avant le traitement thermique, ([Figure .4.66](#)). Visuellement, ces lignes de pores semblent se comporter comme des barrières pour la diffusion du Gd dans la phase C1, comme cela peut être aperçu sur la même figure du fait du contraste de couleur.

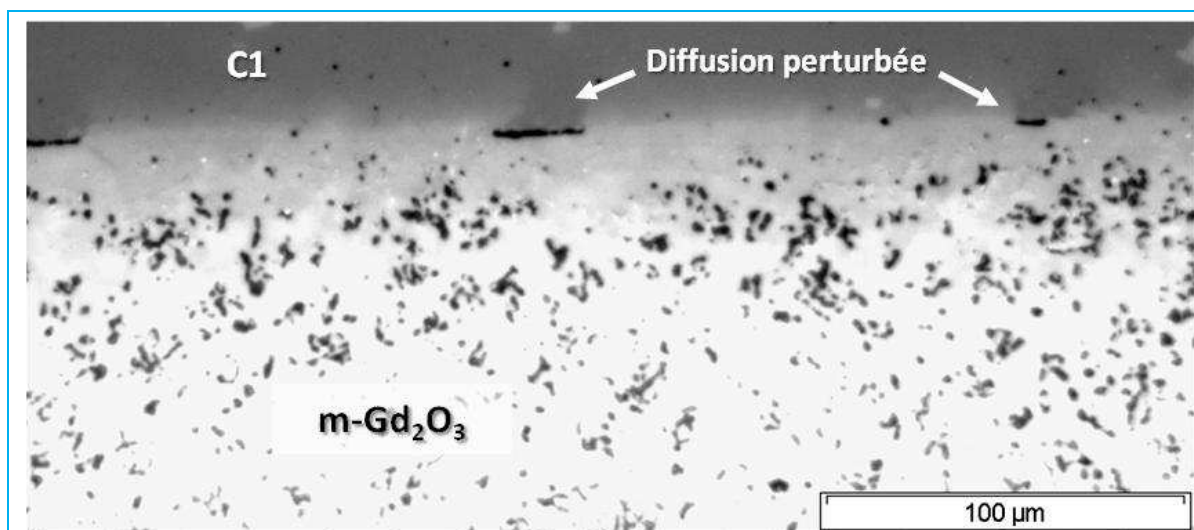


Figure .4.66. Couple C1 (82.0% m Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – mGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtenu à 1700°C, 30h, Ar H<sub>2</sub> 5%.

Deux autres aspects sont remarquables. Premièrement, l'interdiffusion semble s'étaler jusqu'à 20 μm, Figure .4.67.

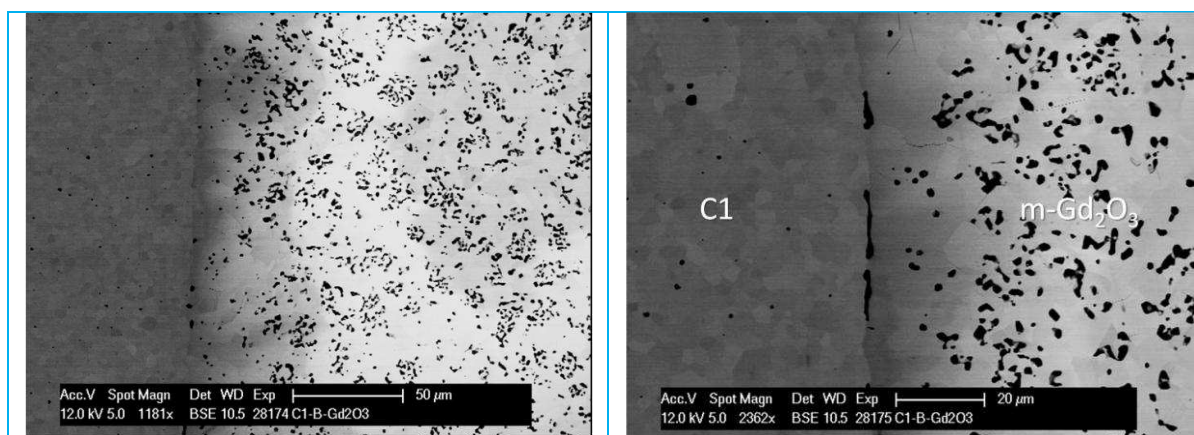


Figure .4.67. Clichés MEB, électrons rétrodiffusés, du couple C1- mGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Deuxièmement, il est observé que la porosité du m-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semble diminuer au fur et mesure que l'on s'approche de l'interface avec C1. La Figure .4.68 permet de mieux apprécier cet effet : tout de suite après l'interface C1 - Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une zone indiquée A de faible porosité (7.8%) est observable. Cette zone qui s'étale sur 20 μm a densifié si on la compare avec la zone C (taux de porosité de 19.5%), à 50 μm de l'interface de la même figure. La zone C présente la même microstructure que les échantillons de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et n'a donc pas subi de changements lors du recuit (cf. Figure .4.45, page 104).

Entre ces deux zones A et C, une troisième zone B est clairement observable. Elle est large de 30 μm. Ses pores rémanents semblent s'agrandir près de l'interface C1. En effet, la taille des pores de la zone B est deux fois plus importante que les pores de la zone C. La porosité de la zone B est évaluée à 22%.

Ce phénomène est cohérent avec un effet de type Kirkendall<sup>99</sup> : les pores s'agrandissent du fait d'une différence de coefficient de diffusion entre les atomes d'uranium et ceux de

<sup>99</sup> Effet Kirkendall : L'effet Kirkendall est le mouvement de la couche limite entre deux matériaux qui survient comme conséquence de la différence des coefficients de diffusion des atomes métalliques (cf. [Poletti, 2001],[Kirkendall, 1947])

gadolinium [Kirkendall, 1947].

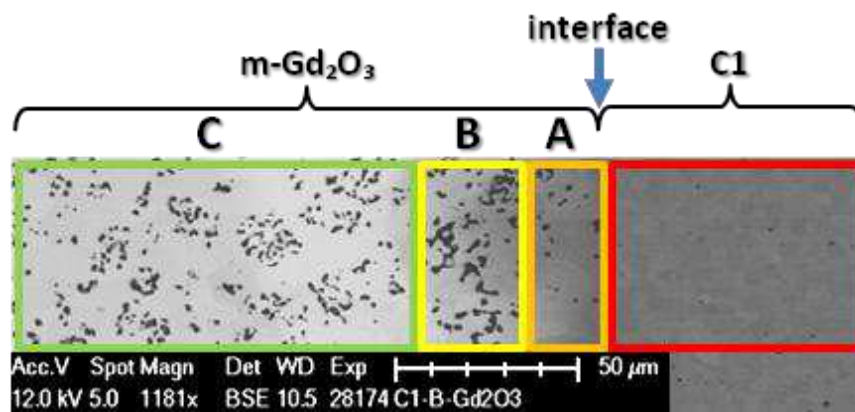


Figure .4.68. Caractéristiques de la porosité à l'interface C1 –  $Gd_2O_3$ .

Le fait que les pores s'agrandissent du côté  $Gd_2O_3$  implique que, pour ces teneurs, le gadolinium aurait un coefficient de diffusion vers la phase C1 plus important que celle de l'uranium vers le  $Gd_2O_3$  monoclinique. Ceci pourrait être dû au m- $Gd_2O_3$  qui est un cristal plus compact que la phase C1, ce qui empêcherait l'uranium d'entrer dans la structure monoclinique.

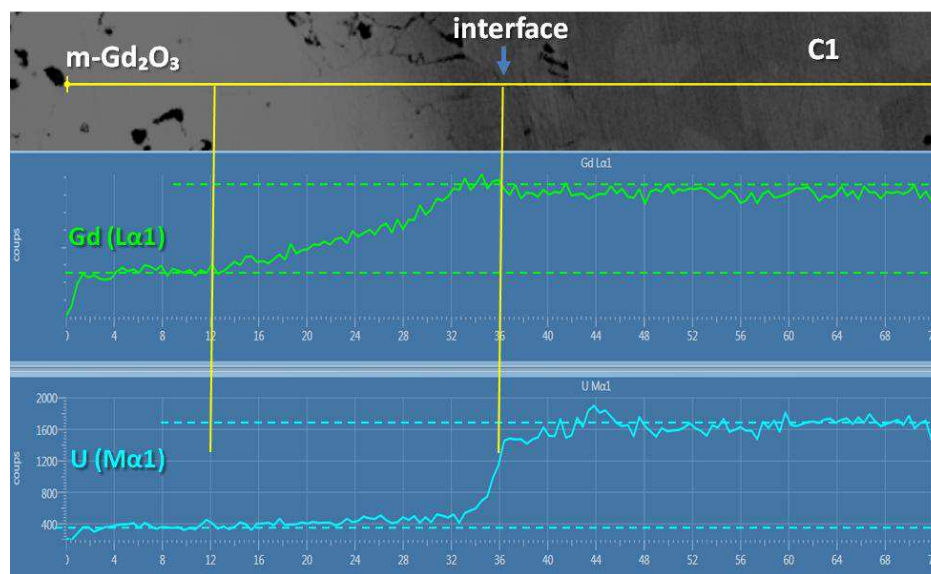
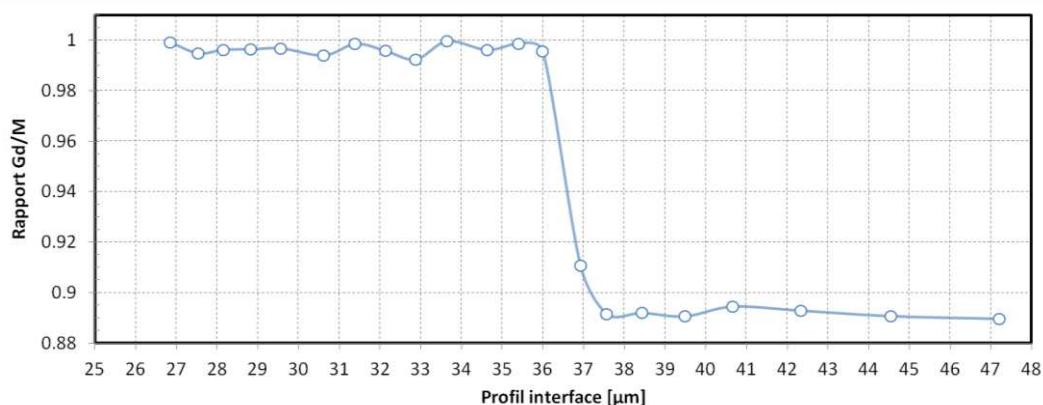


Figure .4.69. Ligne EDS de concentrations de l'uranium et le gadolinium à l'interface C1-m $Gd_2O_3$ .

Les profils EDS mesurés sur une zone libre de pores ne permettent pas de statuer sur la nature de l'interface car la nature isolante du  $Gd_2O_3$  introduit beaucoup de perturbation dans le signal. Par exemple, les coups/s du signal Gd tombent d'environ 50%<sup>100</sup> lors du passage de C1 au  $Gd_2O_3$ , même si la concentration du Gd est plus forte dans le dernier composé (en tenant compte des densités des matériaux). Malgré cela, cette méthode indique que la profondeur de l'interdiffusion de l'uranium serait inférieure à 4  $\mu m$ , tandis que celle du Gd d'environ 24  $\mu m$ , Figure .4.69. Ce comportement est cohérent avec l'effet Kirkendall.

<sup>100</sup> De 3200 coups/s à 1600 coups/s.





**Figure 4.70.** Ligne EDS présentant les rapports Gd/M à l'interface m-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / C1. L'abscisse est présentée avec la même échelle que dans la figure ci-dessus.

Même si la perturbation des signaux est importante, la limite stœchiométrique supérieure de la phase C1 a été estimée à  $\text{Gd}/\text{M} = 0.90 \pm 0.01$ . Le m-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semble solubiliser l'uranium jusqu'à un rapport Gd/M de  $0.98 \pm 0.01$ , d'après une vingtaine de mesures ponctuelles réalisées sur les interfaces, Figure 4.70. Notons que la forme du profil Gd/M, Figure 4.70, est différente de celle de concentration de Gd de la Figure 4.69. En effet, l'uranium ne semble pas diffuser massivement dans le Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : le rapport Gd/M change de C1 à Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en moins de 1 µm. La différence avec le profil EDS est vraisemblablement dû, d'une part à la variation de la densité du Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à l'interface (le gadolinium commence à densifier quelques 20 µm avant de la frontière avec C1, d'où l'augmentation du signal Gd(Lα1)), et d'autre part à la mauvaise qualité de la mesure sur le matériau isolant.

#### 4.5.5. Synthèse des Couples d'Interdiffusion

Les couples d'interdiffusion permettent de confirmer les limites stœchiométriques proposées et de préciser les mécanismes de diffusion entre les phases. Les résultats obtenus peuvent être résumés comme,

- Problème de diffusion entre les phases UO<sub>2</sub> et C2 : Diffusion du gadolinium par joints de grains de l'UO<sub>2</sub> avec une fragilisation conséquente. La présence d'amas fissurés présentant une importante décohésion de grains et en général un ratio Gd/M proche de 0.57 constituent une barrière pour la diffusion et l'établissement d'un équilibre thermodynamique. Cette dernière serait, en partie, la cause pour laquelle on n'observe pas clairement l'apparition d'une solution solide.

- Aucune phase intermédiaire entre C2 et C1 n'est observable. Le passage d'une phase à l'autre est direct, sans l'apparition d'un profil mesurable d'interdiffusion. Ceci permet de confirmer qu'il s'agit bien de deux phases différentes.

- L'occurrence de l'effet Kirkendall est constatée seulement pour l'interface C1 – mGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ainsi le Gd aurait à ces teneurs un coefficient de diffusion plus grand que l'uranium. L'étude EDS ne permet pas de conclure l'existence d'une phase intermédiaire.

L'occurrence de l'effet Kirkendall à l'interface UO<sub>2</sub> - C2, est discutable. Bien que cette interface présente beaucoup de porosité, elle serait principalement due à l'arrachement de grains. Enfin, une interface densifiée suivi d'une zone où la porosité se concentre n'a pas été observée.

#### .4.6. Synthèse et Proposition d'un Diagramme de Phases

Les résultats obtenus lors de ces études sur le système U-Gd-O ont permis d'établir l'existence de plusieurs phases et d'approximer leurs domaines d'existence lors d'un frittage à 1700°C sous Ar H<sub>2</sub> 5%.

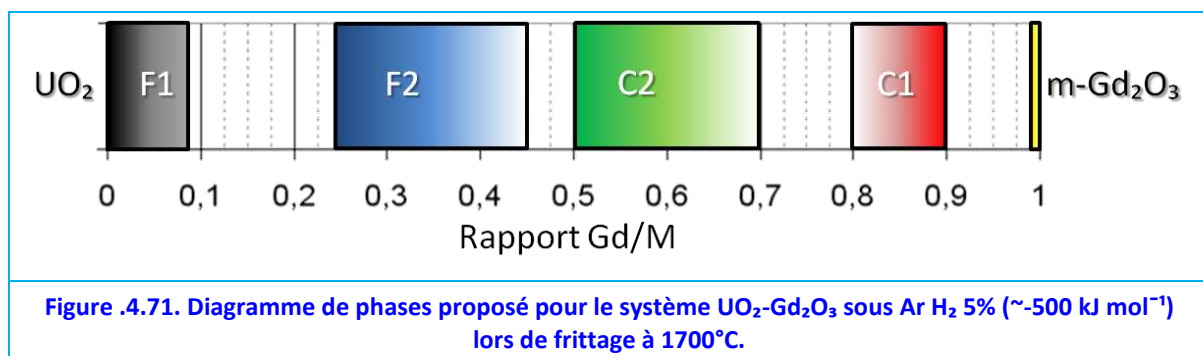
A faibles teneurs en Gd, selon la littérature, une phase fluorine (U,Gd)O<sub>2</sub> devrait être trouvée. Cependant, les études d'amas riches en uranium ont permis de montrer que cette fluorine est biphasé (cf. Figure .4.14, page 86), ce qui est en accord avec les expériences de [Ohmichi, 1981]. La phase la plus riche en U a été appelée F1 et la plus riche en Gd, F2. Ces phases peuvent être aperçues dans le diffractogramme de rayons X comme étant des épaulements des pics principaux. Leurs paramètres de maille se trouvent entre celui de l'UO<sub>2</sub> (5.47 Å) et celui de la phase C2 (5.43 Å). Le fait de ne pas retrouver une seule phase fluorine peut être dû à une mauvaise diffusion et/ou à un potentiel d'oxygène légèrement différent des autres études.

A fortes teneurs, deux phases de structure cubiques sont repérées : la phase C2 avec un paramètre de maille proche de l'UO<sub>2</sub> (FCC) et la phase C1, cristallographiquement proche du C-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (BCC). Initialement, on peut considérer que la phase F2 et C2 constituent la même phase. Cependant, les analyses EDS laissent supposer qu'il s'agit de deux phases différentes : il y a des paliers de concentration d'une part (cf. Figure .4.43) et d'autre part le passage d'une phase à l'autre est toujours accompagné d'un changement de couleur grise très marqué (au microscope optique).

L'analyse d'un échantillon C1 au synchrotron a permis de trouver des traces de phase  $\delta$ -Gd<sub>6</sub>UO<sub>12</sub> (probablement liés à un type de grains biphasés observés au MEB) et de proposer un modèle structural pour cette phase. Malgré les efforts dédiés, aucun modèle structural n'a été proposé pour la phase C2.

Finalement la phase C1 s'étend jusqu'à des rapports Gd/M d'environ 0.9, au-delà une phase monoclinique est détectée.

La Figure .4.71, présente le diagramme de phases proposé pour un potentiel d'oxygène fixée par une atmosphère d'Ar<sup>101</sup> H<sub>2</sub> 5% à 1700°C, qui est représentative de celui employé par les industriels lors de la fabrication d'UO<sub>2</sub> et qui est estimé à -500 kJ mol<sup>-1</sup>.



La Figure .4.72, propose un diagramme de phases en tenant compte des données rapportées par [Lindemer, 1988] et des résultats obtenus pour la décomposition de la phase  $\delta$ -Gd<sub>6</sub>UO<sub>12</sub> (cf. §.3.3.2).

<sup>101</sup> Argon ultra pur, avec environs 10 ppm d'O<sub>2</sub>.

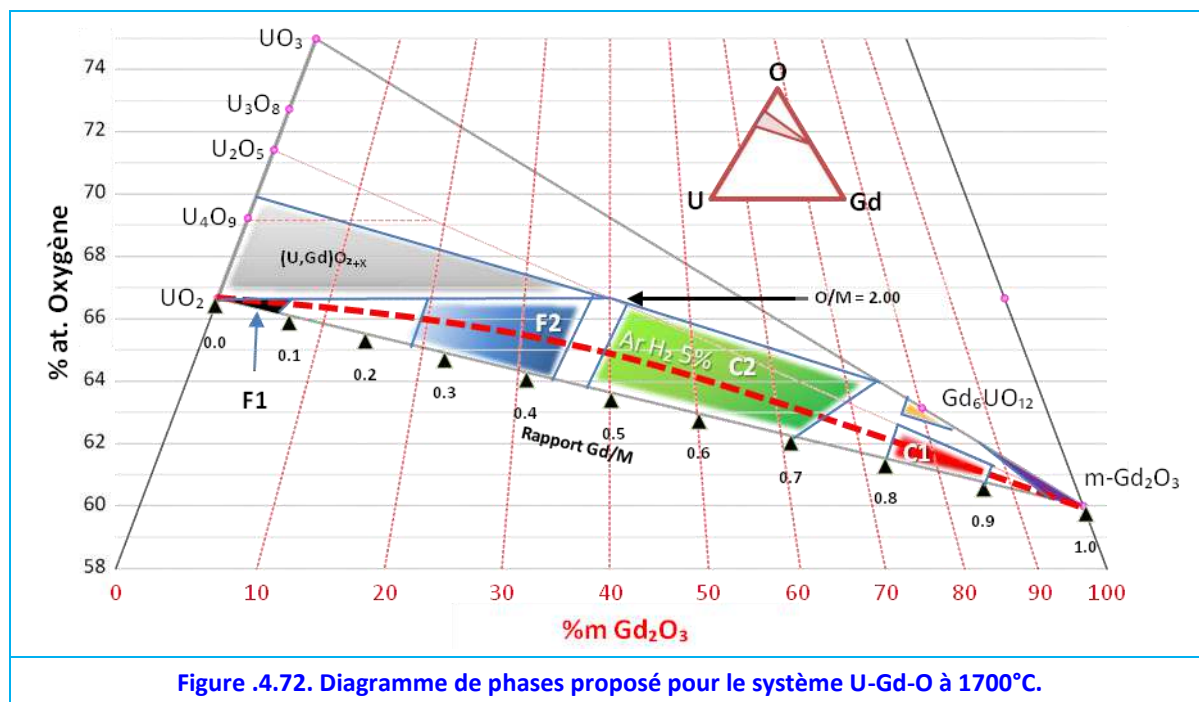


Figure 4.72. Diagramme de phases proposé pour le système U-Gd-O à 1700°C.

Ainsi, les possibilités d'introduction du gadolinium dans la céramique nucléaire d' $\text{UO}_2$  sont maintenant élargies : au-delà des solutions solides et du  $\text{m-Gd}_2\text{O}_3$ , deux nouvelles phases cubiques peuvent être proposées, C2 et C1.

Des deux, la phase C1 est la plus intéressante : d'une part sa densité en Gd s'approche le plus de celle du  $\text{m-Gd}_2\text{O}_3$  : 5.6 g de Gd par  $\text{cm}^3$  contre 6.8 (en tenant compte de la porosité). Cet aspect de la phase C1 est important, car il permet d'ajouter plus de Gd dans le même volume que C2. D'autre part, les études d'interdiffusion (§.4.5) montrent que le couple  $\text{UO}_2$ -C1/C2 adhère mieux que le couple  $\text{UO}_2$ -C2, en conséquence une augmentation de la teneur en gadolinium pourrait permettre d'obtenir de meilleures interfaces avec l' $\text{UO}_2$  (cf. §.4.5.4.2).

En ce qui concerne les températures de fusion, les travaux de [Nishida, 1996] et [Loose, 1987] montrent que la température de fusion de ces composés n'est pas atteinte à 1900°C. Il faut ajouter à ceci les données de [Beals, 1969], ce qui permet d'envisager des température de fusion autour de 2250°C (§.2.6).

## 5. Conclusions

Par rapport à notre cahier des charges présenté en §.1 :

Une nouvelle phase C1, obtenue par frittage sous  $\text{Ar H}_2$  5% à 1700°C, avec un domaine d'existence compris entre  $0.8 < \text{Gd}/\text{M} < 0.9$  est retenue comme possible voie d'introduction du Gd dans les céramiques nucléaires d' $\text{UO}_2$ . Au vu de nos résultats, cette phase remplit les pré-requis demandés pour être employée en tant que poison consommable.

Ainsi une étude neutronique visant à déterminer comment utiliser la phase C1 sera développée dans le chapitre suivant.

## 6. Résumé du Chapitre 2

La recherche bibliographique réalisée a permis de cibler une phase prometteuse dite phase  $\delta$  du système  $\text{UO}_2$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$  : le  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$  (§.2.5). Cependant, le  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$ , sous les

mêmes conditions de frittage réducteur que l' $\text{UO}_2$  s'est montré instable. En effet, au-delà de  $1200^\circ\text{C}$  et sous atmosphère d'Ar  $\text{H}_2$  5% la phase  $\delta$  se décompose en  $(\text{Gd},\text{U})_2\text{O}_3$  avec au moins une autre phase (§.3.3). La présence du  $(\text{Gd},\text{U})_2\text{O}_3$ , n'est pas souhaitable dans le combustible nucléaire parce qu'elle est soluble dans l'eau, par formation d'hydroxydes et peut entraîner l'apparition de fissurations dans les pastilles céramiques. Dès lors l'étude de la phase delta perd son intérêt vis-à-vis d'une application industrielle (§.3.4).

De ce fait, notre recherche s'est concentrée sur les phases stables en conditions réductrices (§.4) mises en évidence suite à la décomposition du  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$  (§.3.3.2.2), qui ne sont pas toutes répertoriées dans la littérature.

Des échantillons de  $(\text{U},\text{Gd})\text{O}_2$  avec différents teneurs en Gd ont été fabriqués (§.4.2) afin de mieux les caractériser. Leur analyse (DRX, DRX synchrotron, MEB, EDS) a permis de préciser ces phases et leur domaines d'existence (§.4.4). Ainsi, un diagramme de phases a été suggéré (Figure .4.72).

Deux nouvelles phases cubiques à fort teneurs en Gd peuvent maintenant être proposées pour leur introduction dans des pastilles d' $\text{UO}_2$  : les phases C2 et C1. La phase C1 est retenue pour la deuxième partie de cette thèse car elle présente une densité plus élevée de Gd (§.4.6).

## 7. Références du Chapitre 2

- Adachi, G., & Imanaka, N. (1998). The Binary Rare Earth Oxides. *Chemical Reviews*, 98(4), 1479-1514.
- Aitken, E. A., Bartram, S. F., & Juenke, E. F. (1964). Crystal Chemistry of the Rhombohedral  $\text{MO}_3 \cdot 3\text{R}_2\text{O}_3$  Compounds. *Inorganic Chemistry*, 3(7), 949-954.
- Albinati, A., & Willis, B. (2004). 8.6 - The Rietveld method. *International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables* (p. 710-712).
- Allen, G. C., & Holmes, N. R. (1995). A mechanism for the  $\text{UO}_2$  to  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  phase transformation. *Journal of Nuclear Materials*, 223(3), 231-237.
- Amaya, M., Une, K., & Hirai, M. (2004). Heat Capacity Measurements of  $\text{U}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_2$  ( $y=0-0.27$ ) from 325 to 1,673K. *Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY*, 41(2), 108-115.
- Artini, C., Carnasciali, M. M., Costa, G. A., Masini, R., Franceschi, E., & Locardi, F. (2013). Phase stability study of the pseudobinary system  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{CO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{CO}_3$  ( $420^\circ\text{C} \leq T \leq 850^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm. CO}_2$ ). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 112(1), 499-503.
- Balestrieri. (1995). Etude et optimisation du combustible à poison consommable de structure composite  $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$  (PhD Thesis). Institut National Des Sciences Appliquées De Lyon, Cadarache, France.
- Bartram, S. F. (1966). Crystal Structure of the Rhombohedral  $\text{MO}_3 \cdot 3\text{R}_2\text{O}_3$  Compounds ( $M = \text{U, W, or Mo}$ ) and Their Relation to Ordered  $\text{R}_7\text{O}_{12}$  Phases. *Inorg. Chem.*, 5(5), 749-754.
- Beals, R. J., & Handwerk, J. H. (1965). Solid Solutions in the System Urania-Rare-Earth Oxides: I,  $\text{UO}_2\text{-GdO}_{1.5}$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 48(5), 271-274.
- Beals, R. J., Handwerk, J. H., & Wrona, B. J. (1969). Behavior of Urania-Rare-Earth Oxides at High Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 52(11), 578-581.
- Berndt, U., Tanamas, R., & Keller, C. (1976). The ternary  $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{1.5}(\text{EuO})$  system and investigation of  $\text{Eu(II)-actinide(IV)-perovskites}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 17(1-2), 113-120.
- Bist, B., Kumar, J., & Srivastava, O. (1972). On the existence and structure of Gadolinium and Samarium Monoxides and their related lower oxides. *Phys. Stat. Sol.*, a(14), 197-206.
- Boase, D. G., & Vandergraaf, T. T. (1977). *Nucl. Technol.*, (32), 60-71.
- Borchardt, H. (1963). *Inorganic Chemistry*, 2(170).
- Brise, F., & Knop, O. (1967). Pyrochlores. II. An investigation of  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  by neutron diffraction. *Canadian Journal of Chemistry*, 45(6), 609-614.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309-319.
- Chase, G. A. (1962). *Acta Cryst*, 15(91).
- Chotard, A. (1986). Out-of-pile physical properties and in-pile thermal conductivity of  $(\text{U},\text{Gd})\text{O}_2$ . IAEA - IWGFPT, 77-86. Vienna.
- Cooper, R. I., & Willis, B. T. M. (2004). Refinement of the structure of beta- $\text{U}_4\text{O}_9$ . *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography*, 60(Pt 4), 322-325.
- Desgranges, L., Baldinozzi, G., Siméone, D., & Fischer, H. E. (2011). Refinement of the  $\alpha\text{-U}_4\text{O}_9$  Crystalline Structure: New Insight into the  $\text{U}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$  Transformation. *Inorganic Chemistry*, 50(13), 6146-6151.
- Desgranges, L., Pontillon, Y., Matheron, P., Marcet, M., Simon, P., Guimbretière, G., & Porcher, F. (2012). Miscibility gap in the  $\text{U-Nd-O}$  phase diagram: a new approach of nuclear oxides in the environment? *Inorganic chemistry*, 51(17), 9147-9149.
- Diehl, H., & Keller, C. (1971). Das system  $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 3(4), 621-636.
- Dottavio, G. (2013). Existence of a Miscibility Gap in  $(\text{U},\text{Nd})\text{O}_2$  Materials Used as Nuclear Fuels Simulants. European Materials Research Society, Scientific basis of the nuclear fuel cycle.
- Durazzo, M. (2001). Estudo Do Mecanismo De Bloqueio Da Sinterização No Sistema  $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$  (PhD Thesis). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil.

- Durazzo, M., Oliveira, F. B. V., Urano de Carvalho, E. F., & Riella, H. G. (2010). Phase studies in the  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  system. *Journal of Nuclear Materials*, 400(3), 183-188.
- Durazzo, M., & Riella, H. G. (2001). Effect of Mixed Powder Homogeneity on the  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  Nuclear Fuel Sintering Behavior. *Key Engineering Materials*, 189-191, 60-66.
- Durazzo, M., & Riella, H. G. (2009). Studies on the sintering behaviour of  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  fuel pellets. IAEA, Advanced Fuel Pellet Materials and Fuel Rod Design for Water Cooled Reactors (TECDOC 1654), 35-54.
- Eyring, L., & Baenziger, N. C. (1962). On the Structure and Related Properties of the Oxides of Praseodymium. *Journal of Applied Physics*, 33(1), 428.
- Fujino, T., Ouchi, K., Mozumi, Y., Ueda, R., & Tagawa, H. (1990). Composition and oxygen potential of cubic fluorite-type solid solution  $\text{Eu}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$  ( $x \geq 0$ ) and rhombohedral  $\text{Eu}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x' < 0$ ). *Journal of Nuclear Materials*, 174(1), 92-101.
- Fukushima, S., Ohmichi, T., Maeda, A., & Watanabe, H. (1982). The effect of gadolinium content on the thermal conductivity of near-stoichiometric  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$  solid solutions. *Journal of Nuclear Materials*, 105(2-3), 201-210.
- Girdhar, H. L., & Westrum, E. F. J. (1968). *J. Chem. Eng. Data*, 13, 531-3.
- Goldschmidt, V. M., Ulrich, F., & Barth, T. (1925). *Geochemical Distribution of the Elements: IV Crystal Structure of Oxides of the Rare Earth Metals*. *Mat. Naturv., Skrifter Norske Videnskaps - Akad., Oslo*, 1, K1(5), 5-25.
- Grenthe, I., Drożdżyński, J., Fujino, T., Buck, E. C., Albrecht-Schmitt, T. E., & Wolf, S. F. (2011). *Uranium\**. In L. R. Morss, N. M. Edelstein, & J. Fuger (Eds.), *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements* (p. 253-698). Springer Netherlands.
- Hahn, T. (2002). 7.1 - The 230 space groups. *International Tables for Crystallography Volume A: Space-group symmetry* (p. 112-717).
- Hammersley, H. (1999). FIT2D. [www.esrf.fr/computing/scientific/fit2d](http://www.esrf.fr/computing/scientific/fit2d).
- Hesketh, K. W. (2009). *Science and Technology : Burnable Poisons in Nuclear Fuels*. *Encyclopedia of Materials*, 1-8.
- Hinatsu, Y., Masaki, N., & Fujino, T. (1988). The crystal structure of  $\text{La}_6\text{UO}_{12}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 73(2), 567-571.
- Ho, S.-M., & Radford, K. C. (1986). Structural chemistry in the  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  systems. *Nuclear Technology*, 73, 350-360.
- Hwo-Shuenn Sheua, Shiha, W.-J., Wei-Tsung Chuanga, I-Fang Lib, & Chen-Sheng Yeh. (2010). Crystal Structure and Phase Transitions of  $\text{Gd}(\text{CO}_3)\text{OH}$  Studied by Synchrotron Powder Diffraction. *Journal of the Chinese Chemical Society*, (57), 938-945.
- IAEA. (2006). Thermophysical properties database of materials for light water reactors and heavy water reactors. (Y.-E. Kim & J.-W. Park, Eds.) IAEA, TECDOC, 1496.
- Imamov, R. M., Ragimli, N. A., & Semiletov, S. A. (1975). Crystal structure of  $\text{GdO}_2$  and  $\text{EuO}_2$ . *Sov. Phys. - Crystallogr., Institute of Crystallography, Academy of Sciences of the USSR*, 19(4), 466-467.
- Jena, H., Asuvathraman, R., & Govindan Kutty, K. V. (2000). Combustion synthesis and thermal expansion measurements of the rare earth-uranium ternary oxides  $\text{RE}_6\text{UO}_{12}$  ( $\text{RE}=\text{La, Nd and Sm}$ ). *Journal of Nuclear Materials*, 280(3), 312-317.
- Jena, H., Asuvathraman, R., Krishnaiah, M. V., & Kutty, K. V. G. (2001). X-ray powder diffraction of  $\text{RE}_6\text{UO}_{12}$  ( $\text{RE}=\text{Eu, Gd, and Dy}$ ). *Powder Diffraction*, 16(4), 220.
- Kang, K. W., Yang, J. H., Kim, J. H., Rhee, Y. W., Kim, D. J., Kim, K. S., & Song, K. W. (2007). The solidus and liquidus temperatures of  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  and  $\text{UO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  fuels. *Thermochimica Acta*, 455(1-2), 134-137.
- Kang, Z. C., & Eyring, L. (1997). A compositional and structural rationalization of the higher oxides of Ce, Pr, and Tb. *Journal of Alloys and Compounds*, 249(1-2), 206-212.
- Kapoor, K., Rao, S. V. R., Sheela, Sanyal, T., & Singh, A. (2003). Study on solid solubility of Gd in  $\text{UO}_2$  using X-ray diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, 321(2-3), 331-334.
- Kashaev, A. A., Ushchapovskii, L. V., & Il'in, A. G. (1975). Electron-diffraction and x-ray diffraction study of rare earth metal oxides in thin films. *Sov. Phys. - Crystallogr. (Engl. Transl.)*, 20(1), 114-115.
- Kim, J.-G., Ha, Y.-K., Park, S.-D., Jee, K.-Y., & Kim, W.-H. (2001). Effect of a trivalent dopant,  $\text{Gd}^{3+}$ , on the oxidation of uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 297(3), 327-331.
- Kirkaldy, J. S. (1958). Diffusion In Multicomponent Metallic Systems: III. The Motion Of Planar Phase Interfaces. *Canadian Journal of Physics*, 36(7), 917-925.
- Kirkendall, E. O., & Smigelskas, A. D. (1947). Zinc Diffusion in Alpha Brass. *Trans AIME*, 171(130), 142.
- Kodentsov, A., Bastin, G., & van Loo, F. J. (2001). The diffusion couple technique in phase diagram determination. *Journal of Alloys and Compounds*, 320(2), 207-217.
- Kolitsch, U. (1995). *Hochtemperaturkalorimetrie und Phasenanalytik in  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Systemen* (PhD Thesis). University of Stuttgart, Germany.
- Lindemer, T. B., & Sutton, A. L. (1988). Study of Nonstoichiometry of  $\text{U}_{1-z}\text{Gd}_z\text{O}_{2+x}$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(7), 553-561.
- Loopstra, B. (1964). Neutron Diffraction Investigation of  $\text{U}_3\text{O}_8$ . *Acta Crystallographica*, 17(6), 651-&.
- Loopstra, B. (1970). Phase Transition In Alpha-  $\text{U}_3\text{O}_8$  at  $210^\circ\text{C}$ . *Journal of Applied Crystallography*, 3, 94-&.
- Loose, A., Ilic, R., Marinkovic, V., & Trkov, A. (1987). Diffusion measurements in  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ . Improvements in water reactor fuel technology and utilization, IAEA-SM-288(36P), 578-621.
- Manzel, R., & Doerr, W. O. (1980). Manufacturing and irradiation experience with  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  fuel. *American-Ceramic-Society-Bulletin-USA*, 59(6), 601-603.
- Marcet, M. (2010). *Etude de la Fracture Mécanique de la Structure à Haut Taux de Combustion des Combustibles Irradiés en Traitement Thermique* (PhD Thesis). Université d'Aix Marseille, Ecole Doctorale 352, Cadarache, France.
- Minervini, L., Grimes, R. W., & Sickafus, K. E. (2000). Disorder in pyrochlore oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(8), 1873-1878.
- Nishida, T. (1996). Effect of Particle Size and Oxygen Potential on  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  Pellet Sintering. *Advances in fuel pellet technology for improved performance at high burnup*, IAEA TecDoc 1036, 174.
- Ohmichi, T., Fukushima, S., Maeda, A., & Watanabe, H. (1981). On the relation between lattice parameter and O/M ratio for uranium dioxide-trivalent rare earth oxide solid solution. *Journal of Nuclear Materials*, 102(1-2), 40-46.
- Okamoto, H. (2007). O-U (Oxygen-Uranium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 28(5), 497-497.
- Oxford Instruments, [Brochure]. (2012). X-Max - The largest area SDD. Halifax Road, High Wycombe Bucks, HP12 3SE England.
- Oxford Instruments, [Brochure]. (2013). X-MaxN Silicon Drift Detector Range: New, next generation, nanoanalysis.



- Halifax Road, High Wycombe Bucks, HP12 3SE England.
- Pieck, D., Desgranges, L., Matheron, P., & Pontillon, Y. (2012). Reduction of  $Gd_6UO_{12}$  for the Synthesis of  $Gd_6UO_{11}$ . Proceedings of MRS - 2012 Fall Meeting, MRS Online Proceedings Library, 1514(hh11-25).
- Pijolat, M., Brun, C., Valdivieso, F., & Soustelle, M. (1997). Reduction of uranium oxide  $U_3O_8$  to  $UO_2$  by hydrogen. *Solid State Ionics*, 101–103, Part 2, 931–935.
- Poletti, A. (2001). Contribution à l'étude du frittage des mélanges  $UO_2+x - CeO_2$  traités sous atmosphère oxydante, comparaison avec le système  $UO_2+x - PuO_2$  (PhD Thesis). Université de Limoges, Cadrache, France.
- Ravindran, P. ., Rajagopalan, K. ., & Mathur, P. . (1998). A feasibility study of the preparation of  $(U,Gd)_3O_8$  solid solutions by thermal decomposition of co-precipitated carbonate mixtures. *Journal of Nuclear Materials*, 257(2), 189–193.
- Riella, H. G., Durazzo, M., Hirata, M., & Nogueira, R. A. (1991).  $UO_2-Gd_2O_3$  solid solution formation from wet and dry processes. *Journal of Nuclear Materials*, 178(2-3), 204–211.
- Rodriguez-Carvajal, J. (1990). FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV IUCr Congress, 197.
- Sahu, M., Krishnan, K., Saxena, M. K., & Ramakumar, K. L. (2009). Thermal expansion and heat capacity of  $Gd_6UO_{12}(s)$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 482(1-2), 141–146.
- Semiletov, S. A., Imamov, R. M., & Ragimli, N. A. (1974). Production and investigation of thin Gd oxide films. *Sov. Phys. - Crystallogr*, Institute of Crystallography, Academy of Sciences of the USSR, 19(3), 386–388.
- Shirsat, A. N., Kaimal, K. N. G., Bharadwaj, S. R., & Das, D. (2005). Thermochemical studies on  $RE_2O_3CO_3$  ( $RE=Gd, Nd$ ) decomposition. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(6), 1122–1127.
- Da Silva, K. L. (2007). Estudos Difratométricos do Combustível Nuclear  $UO_2-Gd_2O_3$  preparado por Moagem de Alta Energia (PhD Thesis). Universidade Estadual De Maringá, Maringá, Brazil.
- Song, K. W., Sik Kim, K., Ho Yang, J., Won Kang, K., & Ho Jung, Y. (2001). A mechanism for the sintered density decrease of  $UO_2-Gd_2O_3$  pellets under an oxidizing atmosphere. *Journal of Nuclear Materials*, 288(2-3), 92–99.
- Sonneveld, E. J., & Visser, J. W. (1975). Automatic collection of powder data from photographs. *Journal of Applied Crystallography*, 8(1), 1–7.
- Stadlbauer, E., Wichmann, U., Lott, U., & Keller, C. (1974). Thermodynamics and phase relationships of the ternary lanthanum-uranium-oxygen system. *Journal of Solid State Chemistry*, 10(4), 341–350.
- Stecura, S. (1965). Crystallographic Modifications and Phase Transformation Rates of Five Rare-earth Sesquioxides: Lanthanum Oxide, Neodymium Oxide, Samarium Oxide, Europium Oxide and Gadolinium Oxide. Bureau of Mines.
- Subramanian, M. A., Aravamudan, G., & Subba Rao, G. V. (1983). Oxide pyrochlores — A review. *Progress in Solid State Chemistry*, 15(2), 55–143.
- Tang, M., Holliday, K. S., Jiang, C., Valdez, J. A., Uberuaga, B. P., Dickerson, P. O., Dickerson, R. M., et al. (2010a). Order-to-disorder phase transformation in ion irradiated uranium-bearing delta-phase oxides  $RE_6UO_{12}$  ( $RE=Y, Gd, Ho, Yb$ , and  $Lu$ ). *Journal of Solid State Chemistry*, 183(4), 844–848.
- Tang, M., Holliday, K. S., & Valdez, J. A. (2009). Radiation damage effects in the uranium-bearing d-phase oxide  $Y_6UO_{12}$ . *Journal of Nuclear Materials*, (389), 497–499.
- Tang, M., Holliday, K. S., Valdez, J. A., Uberuaga, B. P., Dickerson, P. O., Dickerson, R. M., Wang, Y., et al. (2010b). Microstructural evolution in irradiated uranium-bearing delta-phase oxides  $A_6UO_{12}$  ( $A=Y, Gd, Ho, Yb$ , and  $Lu$ ). *Journal of Nuclear Materials*, 407(1), 44–47.
- Tang, M., Valdez, J. A., & Sickafus, K. E. (2008). Ion irradiation damage effects in  $\delta$ -phase  $Y_6WO_{12}$ . *Journal of Nuclear Materials*, 376(2), 247–250.
- Une, K. (1986). Thermal expansion of  $UO_2-Gd_2O_3$  fuel pellets. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 23(11), 1020–1022.
- Vegas, A., & Isea, R. (1998). Distribution of the M-M distances in the rare earth oxides. *Acta Crystallographica*, B54, 732–740.
- Wada, T., Noro, K., & Tsukui, K. (1973). Behavior of  $UO_2-Gd_2O_3$  fuel. Proc. Int. Conf. BNES on Nuclear Fuel Performance, 63.1-63.3.
- Zhang, F. X., Lang, M., Wang, J. W., Becker, U., & Ewing, R. C. (2008). Structural phase transitions of cubic  $Gd_2O_3$  at high pressures. *Physical Review B*, 78(6), 064114.
- Zinkevich, M. (2007). Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *Progress in Materials Science*, 52(4), 597–647.

## Sommaire du Chapitre 3

<b>CHAPITRE 3 – LA NEUTRONIQUE</b>	<b>129</b>
1. PHYSIQUE DES REACTEURS	129
1.1. Les Réactions Nucléaires	129
1.2. Probabilité de Réaction Nucléaire : la Section Efficace	130
1.2.1. Section Efficace Microscopique	130
1.2.2. Section Efficace Macroscopique	131
1.3. Flux de Neutrons dans un Réacteur	132
1.3.1. Densité de Neutrons	132
1.3.2. Taux de Réactions Volumique	132
1.3.3. Flux de Neutrons	132
1.3.4. Flux Neutronique Angulaire	132
1.4. Equation du Transport des Neutrons	133
2. LE CODE APOLLO 2.8	135
2.1. Hypothèses de Calcul	135
2.1.1. Hypothèses de Stationnarité	135
2.1.2. Discretisations Spatiale : Le Maillage	136
2.1.3. Discretisation Energétique : l'Approximation en Multigroupe	136
2.1.3.1. Isotopes Non Résonnants	137
2.1.3.2. Isotopes Résonnants	137
2.1.4. Traitement de la Variable Angulaire	139
2.1.5. Calculs d'Evolution	140
2.2. Utilisation d'APOLLO 2.8 pour la Modélisation d'un Crayon Dopé Gd	140
3. CALCUL DU REACTEUR EPR™	141
3.1. Modélisation au Niveau de l'Assemblage	141
3.1.1. Géométrie des Assemblages	142
3.1.2. Géométrie des Cellules	142
3.1.3. Description des Matériaux	144
3.1.4. Traitement de l'Autoprotection	144
3.2. Approximation du Facteur de Multiplication au Niveau du Cœur	144
3.3. Définition d'un Réacteur Idéal	146
3.3.1. Approximation au Réacteur Réel	146
3.3.2. Facteur de Multiplication d'un Réacteur idéal	148
3.3.3. Facteur de Multiplication d'un « Assemblage Idéal »	148
3.3.4. Comparaisons avec l'EPR™	150
4. CALCULS EN EMPLOYANT LES PHASES RICHES EN GD	152
4.1. Etudes Prospectives	153
4.1.1. Pastilles Homogènes en Phases Riches en Gadolinium	153
4.1.2. Gadolinium au Cœur des Pastilles	154
4.1.3. Gadolinium en Périphérie des Pastilles	156
4.1.4. Synthèse	157
4.2. Gadolinium en Périphérie des Pastilles : Etudes Paramétriques	157
4.2.1. Optimisation de l'Antiréactivité Initiale : Augmentation du Nombre de Crayons	157
4.2.1.1. Calculs	157
4.2.1.2. Résultats	159
4.2.1.3. Effet du Nombre de Crayons Dopés	159
4.2.1.4. Effet de l'Epaisseur de la Couche Neutrophage	161
4.2.1.5. Synthèse	162
4.2.2. Optimisation de la Cinétique de Consommation	162
4.2.2.1. Effet Isotopique	162
4.2.2.2. Effet d'Autoprotection	163
4.2.2.3. Effet de la Teneur	165
4.2.3. Synthèse	166
4.3. Etudes des Vecteurs Isotopiques	167
4.3.1. Motivation	167
4.3.2. Calculs	167
4.3.3. Résultats	167
4.3.4. Discussions	169
4.3.5. Synthèse	171
4.4. Conclusions	172
5. RESUME DU CHAPITRE 3	173
6. REFERENCES DU CHAPITRE 3	174



# Chapitre 3 – La Neutronique

*Dans le Chapitre 2, la phase C1 riche en gadolinium a été identifiée pour être utilisée dans les crayons combustibles en combinaison avec  $\text{UO}_2$  comme poison consommable.*

*Dans ce chapitre nous allons utiliser le code de calcul neutronique APOLLO 2.8 pour trouver les distributions optimales de phase C1 dans les assemblages afin d'obtenir un apport d'antiréactivité important et d'assurer un contrôle passif du cœur.*

*Après avoir introduit des concepts de base sur la physique des réacteurs et le code de calcul APOLLO 2.8, on présente nos études paramétriques en fonction de la distribution, de la quantité de phase C1 dans les pastilles et du nombre de crayons empoisonnés. Afin d'évaluer l'effet du gadolinium sur le facteur de multiplication, on introduira le concept d'assemblage idéal.*

*Une solution sera trouvée pour répondre à l'objectif d'un REP sans bore.*

## .1. Physique des Réacteurs

La production de l'énergie nucléaire nécessite la maîtrise d'un type particulier de réaction nucléaire : les fissions induites par des neutrons. Ces réactions présentent deux particularités : d'une part la libération d'énergie, sans laquelle il n'y aurait pas de génération thermique et d'autre part, la production de neutrons, sans lesquels la réaction en chaîne ne serait pas possible. Cependant, la physique des réacteurs ne se réduit pas qu'à des fissions : plusieurs types de réactions se produisent dans un réacteur nucléaire et doivent être évalués afin de déterminer la réactivité du système.

### .1.1. Les Réactions Nucléaires

Une réaction nucléaire peut être comprise de manière analogue aux réactions chimiques, dans lesquelles des matières initiales interagissent en donnant des produits différents, comme,  $a + b \rightarrow p + q$ . Dans une réaction nucléaire une particule est généralement considérée comme étant un projectile  $b$ , et l'autre comme la cible  $a$ , ainsi la notation devient :  $a(b,q)p$ . En général,  $q$  est la particule créée moins lourde, par exemple une parti-

cule  $\alpha$ , un rayonnement  $\gamma$  ou  $\beta$ .

Une autre différence, peut-être la plus importante, est que les masses ne sont pas conservées, mais peuvent être transformées en énergie,  $E$ , selon la théorie de la Relativité,

$$E = \Delta m c^2$$

Où,  $c$  est la vitesse de la lumière et  $\Delta m$  la masse convertie en énergie dans une réaction, cette masse correspond à la différence entre la masse des particules avant et après la réaction nucléaire.

Il y a plusieurs types de réactions nucléaires importantes pour le bilan neutronique. Si l'on ne considère que les réactions avec des neutrons, on peut citer :

— La capture radiative ( $n,\gamma$ ), dans laquelle un neutron est absorbé par un noyau cible en formant un nouveau noyau avec un neutron de plus. Ce noyau est créé dans un état de haute énergie (excité) et va éventuellement décroître vers un état plus stable en émettant un photon, c'est-à-dire, un rayon gamma. La masse des particules ne se conserve pas car une partie est transformée en l'énergie du photon gamma. D'autres types de captures sont les réactions ( $n,\alpha$ ), où une particule d'hélium est libérée suite à la capture d'un neutron ou encore les réactions ( $n,xn$ ), dans lesquelles un noyau non fissile peut capturer un seul neutron mais en produire une quantité  $x$  suite à sa décroissance radioactive. Ces réactions sont importantes pour le bilan neutronique dans le réacteur.

— La diffusion<sup>102</sup> : dans ce type de réaction, le neutron entre simplement en « collision » avec un noyau en faisant un échange d'énergie cinétique avec celui-ci : c'est la diffusion « élastique », notée ( $n,n$ ). La masse des particules se conserve ainsi que l'énergie cinétique. Toutefois, il est aussi possible que le neutron se combine rapidement avec le noyau cible et soit réémis en laissant l'atome dans un état excité, ici l'énergie cinétique ne se conserve plus, on parle d'une diffusion inélastique, noté comme ( $n,n^*$ ) ;

— La fission *induite* (dont on a parlé dans le [Chapitre 1](#)) dans laquelle, suite à l'absorption d'un neutron, le noyau cible va se scinder.

## .1.2. Probabilité de Réaction Nucléaire : la Section Efficace

Une question fondamentale en physique des réacteurs est de savoir quelle est la probabilité qu'un neutron fasse une réaction nucléaire avec un noyau particulier. Cette probabilité, rapidement introduite lors du [Chapitre 1](#), est caractérisée par une quantité appelée la « section efficace nucléaire » et est déterminée expérimentalement.

### .1.2.1. Section Efficace Microscopique

Supposons un faisceau de neutrons incident d'intensité  $I$  (en unité de neutrons par  $\text{cm}^2$  et par sec) sur une couche monoatomique d'un matériau  $A$ , perpendiculaire au faisceau avec une densité d'atomes  $M_A$  (en unités d'atomes par  $\text{cm}^2$ ). Si on fait l'hypothèse que le taux de réaction est proportionnel à l'intensité du faisceau et à la densité des noyaux ciblés, alors on peut écrire que le taux de réaction par unité de surface  $R$ , est,

$$R \left[ \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \right] \equiv \sigma \left[ \text{cm}^2 \right] \cdot I \left[ \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \right] \cdot M_A \left[ \text{cm}^{-2} \right] \quad \text{Équation .1.1}$$

<sup>102</sup> Aussi connu comme « scattering ».



Où l'on a défini une constante de proportionnalité,  $\sigma$  (sigma), comme étant la section efficace microscopique du matériau cible. Les unités de section efficace sont exprimées en termes de surface. La physique classique nous dit que  $\sigma$  devrait être la section transversale des noyaux ( $r \approx 10^{-12}$  cm), ainsi l'ordre de grandeur de  $\sigma$  devrait être de  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>. Cette grandeur dont l'unité est le cm<sup>2</sup> est peu adaptée, en conséquence, la section efficace s'exprime en *barns* (b), un barn étant défini comme  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>.

On peut définir de cette manière les sections efficaces pour n'importe quel type de réaction nucléaire avec n'importe quel type de noyau cible. La section efficace est caractéristique de chaque isotope. Par exemple, on définit  $\sigma_a$  comme la section efficace d'absorption (probabilité totale pour que le neutron soit absorbé) ;  $\sigma_f$  comme étant la section efficace de fission,  $\sigma_t$  comme la section efficace totale, etc.

Les sections efficaces peuvent être connues à partir de l'évaluation de mesures expérimentales réalisées dans des accélérateurs. Dans ce type d'expériences, les différents types de sections efficaces sont étudiés en fonction de l'énergie du neutron incident<sup>103</sup>. Toutes ces données forment des bibliothèques de sections efficaces, comme par exemple JEFF 3.1.1 [Santamarina, 2009] qui sont ensuite employées en physique des réacteurs.

### .1.2.2. Section Efficace Macroscopique

Considérons maintenant un corps massif d'épaisseur  $dx$ , le taux de réaction peut être décrit en employant l'équation 1.1 comme,

$$dR = \sigma_t \cdot I \cdot dM_A \quad \text{Équation .1.2.}$$

On peut transformer le différentiel de densité d'atome en surface  $dM_A$ , en changeant de variables,

$$dM_A = \frac{dx}{dx} dM_A = dx \frac{dM_A}{dx}$$

Notons que  $dM_A/dx$  est le nombre d'atomes par unité de surface et par unité d'épaisseur,  $dM_A/dx$  est donc la densité,  $\delta$ , des noyaux dans un volume  $dV$ , ainsi en revenant sur l'équation .1.1 on parvient à l'expression,

$$dR = \sigma_t \cdot I \cdot \delta \cdot dx \quad \text{Équation .1.3.}$$

Où on a remplacé  $dM_A/dx$  par  $\delta$ . Si on prend en compte que pour chaque réaction, un neutron est perdu, alors, le taux de réaction est directement proportionnel à la perte d'intensité et donc  $dR = -dI$ . En introduisant cette égalité dans l'équation .1.3 on peut en déduire une loi d'atténuation de l'intensité du faisceau de neutrons dans un milieu avec une section efficace totale  $\sigma_t$  :

$$\frac{dI}{dx} = -\sigma_t \cdot \delta \cdot I(x) \quad \text{Équation .1.4.}$$

En intégrant cette expression, on parvient à :

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\sigma_t \cdot \delta \cdot x}$$

<sup>103</sup> L'énergie du neutron incident,  $E_N$ , est aussi importante. En général, à haute énergie la section efficace est faible et à basse énergie, elle augmente proportionnellement à  $1/\sqrt{E_N}$ .

Le produit de la section efficace microscopique avec la densité du matériau,  $\sigma \cdot \delta$ , apparaît souvent en calcul neutronique et s'appelle « section efficace macroscopique »,  $\Sigma$ , son unité est le  $[\text{cm}^{-1}]$  :

$$\Sigma = \sigma \cdot N$$

**Équation .1.5. Définition de la section efficace macroscopique.**

Enfin, les sections efficaces dépendent non seulement du type de noyau, mais aussi de l'énergie de la particule incidente comme du mouvement thermique de la cible. En conséquence, on parle de  $\Sigma(E)$  pour introduire la dépendance énergétique.

### .1.3. Flux de Neutrons dans un Réacteur

L'objectif de la physique des réacteurs est de déterminer la distribution des neutrons dans un réacteur nucléaire. Pour atteindre ce but, il est nécessaire de connaître le mouvement des neutrons dans les matériaux et leur taux de réaction (§.1.2.1). Afin d'y parvenir, introduisons quelques concepts.

#### .1.3.1. Densité de Neutrons

On définit la **densité de neutrons**,  $N(r,t)d^3r$ , comme le nombre de neutrons dans le volume  $d^3r$  autour de  $r$  au temps  $t$ . Cette grandeur est d'intérêt parce qu'elle nous permet de calculer le taux de réaction.

Si  $v$  est la vitesse<sup>104</sup> des neutrons, alors le produit scalaire  $v\Sigma$  est égal à la **fréquence d'interaction** entre les neutrons et les noyaux du milieu matériel.

#### .1.3.2. Taux de Réactions Volumique

En conséquence on peut définir le **taux de réactions volumiques**,  $F(r,t)d^3r$  qui se produisent dans le volume  $d^3r$  autour de  $r$  au temps  $t$ , selon,

$$F(r,t)d^3r \equiv v\Sigma N(r,t)d^3r$$

Les unités du taux de réaction sont des événements par  $\text{cm}^3$  et par seconde.

#### .1.3.3. Flux de Neutrons

Le produit scalaire  $vN(r,t)$  très souvent rencontré en physique des réacteurs, est appelé : **le flux de neutrons**  $\Phi(r,t)$ ,

$$\Phi(r,t) \equiv vN(r,t) \equiv \text{Flux de neutrons}$$

Le flux de neutrons a pour unité les  $[\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}]$ . Suite à ces définitions, le taux de réaction volumique peut être écrit selon,

$$F(r,t) \equiv \Sigma \Phi(r,t) \quad \text{Équation .1.6. Définition du taux de réaction}$$

Les unités de cette magnitude scalaire sont les  $[\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}]$ .

#### .1.3.4. Flux Neutronique Angulaire

Les neutrons ont une vitesse et donc une direction. Il nous est nécessaire de définir le **flux**

<sup>104</sup> Parler de vitesse ou d'énergie d'un neutron est la même chose, car son énergie est purement cinétique,  $v = \sqrt{2E_N / m_{\text{neutron}}}$

**angulaire.** Si chaque neutron se propage dans la matière avec une direction  $\vec{\Omega}$  (vecteur unitaire), on peut définir une magnitude scalaire de **densité angulaire** de neutrons comme suit :

$$n(r, E, \vec{\Omega}, t) \cdot d^3r \cdot dE \cdot d\vec{\Omega}$$

Où,  $n$  est le nombre de neutrons dans le volume  $d^3r$  autour de  $r$  avec une énergie  $dE$  autour de  $E$ , en voyageant en direction  $\vec{\Omega}$  dans l'angle solide  $d\vec{\Omega}$ , au temps  $t$ . Ces unités sont  $[\text{cm}^{-3} \text{ stéradian}^{-1} \text{ eV}^{-1}]$ . En suivant la même logique il est possible de définir un flux neutronique angulaire, étant lui aussi une variable scalaire :

$$\varphi(r, \vec{\Omega}, t) \equiv v \cdot n(r, E, \vec{\Omega}, t) \equiv \text{Flux neutronique angulaire}$$

## 1.1.4. Equation du Transport des Neutrons

Dans les paragraphes ci-dessus, on a présenté de manière qualitative, quelques principes de base de la physique des réacteurs ; cependant, aucune formule permettant d'expliquer ou de calculer quantitativement la population de neutrons dans un système n'a été introduite. Cette équation est l'**équation du transport de Boltzmann**.

On peut déduire rapidement une équation exacte pour calculer la densité angulaire de neutrons dans un système en faisant un bilan des neutrons dans un volume  $V$ . En effet, la variation temporelle de la quantité de neutrons dans un tel volume doit être égale à un terme source et un autre terme de perte de neutrons, ainsi on peut écrire,

$$\frac{1}{v} \frac{\partial}{\partial t} \left[ \int_V \varphi(r, E, \vec{\Omega}, t) \cdot d^3r \right] \cdot dE \cdot d\vec{\Omega} = \text{Sources en } V - \text{Pertes en } V \quad \text{Équation .1.7}$$

Enumérons les sources de neutrons dans un volume :

- ① — Tous les neutrons produits dans le volume à cause des réactions de fissions ou d'autres réactions nucléaires,
- ② — Les neutrons qui rentrent dans le volume  $V$ ,
- ③ — Les neutrons d'énergie  $E'$  et direction  $\vec{\Omega}'$  qui après une diffusion changent d'énergie et de direction à  $E$  et  $\vec{\Omega}$ .

En revanche, les neutrons perdus dans le volume  $V$  sont dus :

- ④ — aux neutrons qui sortent du volume  $V$ ,
- ⑤ — aux événements d'absorptions et aux événements de diffusion qui changent leur énergie et direction en  $E'$  et  $\vec{\Omega}'$

Chacun de ces termes peut être développé mathématiquement [Duderstadt, 1976],

- ① — Le terme des sources est défini comme  $Q(r, E, \vec{\Omega}, t) \cdot d^3r \cdot dE \cdot d\vec{\Omega}$ . En absence de sources externes de neutrons (c'est le cas des REP<sup>105</sup>), le terme source peut être écrit comme l'ensemble des neutrons qui sont produits par des fissions,

<sup>105</sup> Sauf pour le premier démarrage.

$$Q(r, E, \vec{\Omega}, t) \cdot d^3r \cdot dE \cdot d\vec{\Omega} = \frac{\chi(r, E)}{4\pi} \int_{4\pi} d\vec{\Omega}' \int_0^\infty dE' (\nu(E') \Sigma_f(r, E') \varphi(r, E', \vec{\Omega}', t))$$

Où,  $\nu(E')$  est la quantité moyenne de neutrons produits lors d'une fission induite par un neutron d'énergie  $E'$ . Ces neutrons seront produits avec une distribution en énergie donnée par la fonction  $\chi(E)$ . En général, celle-ci est approximée par le spectre de Maxwell,

$$\chi(E) = \frac{2\pi}{(\pi\tau)^{3/2}} \sqrt{E} e^{-\frac{E}{\tau}},$$

Où  $\tau$  est l'énergie moyenne des neutrons de fission (autour de 2 MeV).

③ — Les neutrons gagnés par diffusion sont,

$$\textcircled{3} = \left[ \int_V d^3r \int_{4\pi} d\vec{\Omega}' \int_0^\infty dE' (\Sigma_s(E' \rightarrow E, \vec{\Omega}' \rightarrow \vec{\Omega}) \varphi(r, E', \vec{\Omega}', t)) d^3r \right] \cdot dE \cdot d\vec{\Omega}$$

Où,  $\Sigma_s(E' \rightarrow E, \vec{\Omega}' \rightarrow \vec{\Omega})$  est la section efficace de diffusion double différentielle. Celle-ci exprime la probabilité qu'un neutron d'énergie  $E'$  avec une direction  $\vec{\Omega}'$  subisse un événement avec un noyau et change son énergie en  $E$  et sa direction en  $\vec{\Omega}$ .

⑤ — Les pertes de neutrons dans le volume  $V$  dues aux réactions d'absorption, sont égales à l'intégrale du taux de réaction dans le volume (§.1.3.2),

$$\left[ \int_V F_a(r, E, \vec{\Omega}, t) \cdot d^3r \right] \cdot dE \cdot d\vec{\Omega} = \left[ \int_V \Sigma_t(r, E) \varphi(r, E, \vec{\Omega}, t) d^3r \right] \cdot dE \cdot d\vec{\Omega}$$

②④ — Les termes ② et ④ se calculent d'une manière un peu plus compliquée, en utilisant le concept de densité de courant angulaire et le théorème de Gauss pour arriver à<sup>106</sup>

$$\textcircled{4} - \textcircled{2} = \left[ \int_V d^3r \cdot \vec{\Omega} \cdot \vec{\nabla} \varphi(r, E, \vec{\Omega}, t) \right] \cdot d\vec{\Omega} \cdot dE$$

Où  $\vec{\nabla} \varphi$  est le gradient du flux angulaire des neutrons, c'est-à-dire, un champ vectoriel.

Ainsi, en remplaçant dans l'Équation .1.7,

$$\frac{1}{v} \frac{\partial}{\partial t} \left[ \int_V \varphi(r, E, \vec{\Omega}, t) \cdot d^3r \right] \cdot dE \cdot d\vec{\Omega} = \textcircled{1} + \textcircled{2} + \textcircled{3} - \textcircled{4} - \textcircled{5}$$

on parvient à une équation intégral-différentielle,

$$\int_V d^3r \cdot \left[ \frac{1}{v} \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \vec{\Omega} \cdot \vec{\nabla} \varphi + \Sigma_t(r, E) \varphi(r, E, \vec{\Omega}, t) \right] dE \cdot d\vec{\Omega} = \int_V d^3r \cdot \left[ Q(r, E, \vec{\Omega}, t) + \int_{4\pi} d\vec{\Omega}' \int_0^\infty dE' (\Sigma_s(E' \rightarrow E, \vec{\Omega}' \rightarrow \vec{\Omega}) \varphi(r, E', \vec{\Omega}', t)) \right] \cdot d\vec{\Omega} \cdot dE$$

<sup>106</sup> Pour plus de détails se référer à [Duderstadt, 1976] ou [Beckurts, 1964].

### Équation .1.8 – Equation du transport des neutrons, sous forme intégral-différentielle.

Cette équation est valable pour une énergie  $E$ , un volume  $V$  et une direction  $\vec{\Omega}$  arbitraires, on peut donc annuler l'intégration sur l'espace pour obtenir l'équation intégrale du transport des neutrons,

$$\frac{1}{v} \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \vec{\Omega} \cdot \vec{\nabla} \varphi + \Sigma_t(r, E) \varphi(r, E, \vec{\Omega}, t) = \int_{4\pi} d\vec{\Omega}' \int_0^\infty dE' (\Sigma_s(E' \rightarrow E, \vec{\Omega}' \rightarrow \vec{\Omega}) \varphi(r, E', \vec{\Omega}', t)) + Q(r, E, \vec{\Omega}, t)$$

### Équation .1.9 – Equation du transport des neutrons, sous forme intégrale.

L'Équation .1.9 est exacte et linéaire. La variable à déterminer est le scalaire  $\varphi(r, E, \vec{\Omega}, t)$ , la densité angulaire de neutrons, qui dépend de 7 variables (la position dans l'espace  $r = (x, y, z)$ ; l'énergie  $E$ ; la direction des neutrons  $\vec{\Omega} = \theta, \phi$ ; et le temps  $t$ ).

L'équation du transport n'a pas de solution analytique, sauf pour des problèmes très simples –voire académiques.

Pour les cas plus complexes, non seulement un grand nombre d'approximations sont nécessaires mais aussi des algorithmes numériques, comme par exemple dans le code APOLLO décrit dans la section suivante, doivent être utilisés.

## .2. Le Code APOLLO 2.8

Le code APOLLO 2.8 est un outil de calcul de transport en multigroupes d'énergie 2D (en deux dimensions spatiales) développé au CEA-Saclay par le SERMA<sup>107</sup> [Sanchez, 2010]. Il est organisé par modules de calculs capables de résoudre l'équation du transport de Boltzmann pour une géométrie donnée en employant :

- Soit le formalisme des probabilités de collisions (pour la forme intégrale, Équation .1.9),
- Soit les méthodes  $S_N$  (ordonnées discrètes),
- Soit le MOC, aussi connue comme méthode des caractéristiques (pour la forme intégral-différentielle, équation .1.8).

Pour plus de détails à propos de chaque méthode se référer à [Stamm'ler, 1983], [Cacuci, 2010], [Chen, 2008] ou bien dans la notice théorique d'APOLLO<sup>108</sup>.

### .2.1. Hypothèses de Calcul

L'équation .1.9, ne peut pas être résolue telle qu'elle est décrite. En conséquence, il est nécessaire de la simplifier en introduisant des hypothèses cohérentes avec le système à calculer. Dans la suite on les introduira sommairement.

#### .2.1.1. Hypothèses de Stationnarité

La première hypothèse est de faire abstraction du temps, ainsi notre solution sera stationnaire. Celle-ci est une bonne approximation étant donné qu'en général on veut résoudre l'équation du transport quand le réacteur est critique, c'est-à-dire quand la puis-

<sup>107</sup> Service d'Etudes des Réacteurs et de Mathématiques Appliquées (CEA-Saclay).

<sup>108</sup> Document de diffusion restreinte.



sance est constante. Ainsi le terme temporel doit être égal à zéro.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0$$

#### Équation .2.1. Approximation stationnaire du réacteur

Ceci est vrai lorsqu'on calcule le réacteur en condition de criticité ( $K_{\text{eff}} = 1$ ). Mais, les cas juste critiques sont rares et le plus souvent on calcule des systèmes sur- ou sous-critiques. Dans ces cas une correction doit être introduite. En effet, dans les systèmes sur-critiques le flux augmenterait à chaque pas de calcul, et l'itération ne convergerait pas ; inversement pour un réacteur sous-critique. En conséquence une correction dite « en k » est faite sur le terme source,  $Q$ , pour éviter la divergence numérique du problème. Elle consiste à introduire un facteur  $k$ , entre une génération de neutrons et la suivante de sorte que le terme source soit constant :

$$Q(r, E, \vec{\Omega}) \rightarrow \frac{Q(r, E, \vec{\Omega})}{k} \quad \text{Équation .2.2.}$$

Où  $k$  vient d'être défini comme le rapport des neutrons produits entre les pas de calcul  $i$  et  $i-1$ ,

$$k = \int_V d^3r \frac{Q_i(r, E, \vec{\Omega})}{Q_{i-1}(r, E, \vec{\Omega})}$$

et n'est autre chose que le facteur de multiplication<sup>109</sup>, introduit avec le concept de réactivité dans le [Chapitre 1](#).

La deuxième hypothèse est que le spectre de fission, i.e. l'énergie à laquelle les neutrons sont créés, est approximée par le spectre de Maxwell en considérant la température du combustible<sup>110</sup>. Ces deux approximations donnent :

$$[\vec{\Omega} \cdot \nabla \varphi + \Sigma_t(r, E) \varphi] = \left[ \frac{\chi(r, E)}{4\pi k} \int_{4\pi} d\vec{\Omega}' \int_0^\infty dE' (v(E') \Sigma_f(r, E') \varphi') + \int_{4\pi} d\vec{\Omega}' \int_0^\infty dE' (\Sigma_s(E' \rightarrow E, \vec{\Omega}' \rightarrow \vec{\Omega}) \varphi') \right]$$

#### Équation .2.3.

Où  $\varphi = \varphi(r, E, \vec{\Omega})$  et  $\varphi' = \varphi(r, E', \vec{\Omega}')$  afin de simplifier la notation.

Dans la suite, l'équation .2.3 sera discrétisée dans ses variables de position, d'énergie de neutron, et de direction du flux afin de pouvoir être traitée numériquement.

### .2.1.2. Discrétisations Spatiale : Le Maillage

La discrétisation spatiale consiste à découper le volume à étudier en un ensemble de sous-volumes : c'est le maillage. En général, le maillage doit être suffisamment fin pour qu'à l'intérieur de ces sous volumes le flux, ainsi que les sections efficaces, puissent être considérés quasi-homogènes [[Jégu, 1996](#)].

### .2.1.3. Discrétisation Energétique : l'Approximation en Multigroupe

Les sections efficaces, ainsi que le flux neutronique, varient de manière continue en fonc-

<sup>109</sup> L'itération sera convergente quand le  $k$  entre deux pas de calculs sera invariant.

<sup>110</sup> Et aussi en la considérant homogène dans tout le combustible.

tion de l'énergie du neutron incident, or on peut discrétiser ce problème en plusieurs intervalles d'énergie sur lesquelles les grandeurs sont uniformes : c'est l'approximation en multigroupe.

Les sections efficaces de chaque isotope sont condensées en  $g$  groupes d'intervalles d'énergies  $E_i$ - $E_{i+1}$ . Cependant, certains groupes ont plus de poids que d'autres dans l'équation de Boltzmann car le flux  $\gamma$  est plus intense. On cherche donc à tenir compte de cet aspect en pondérant les sections efficaces avec le flux, de sorte de toujours conserver les taux de réaction,  $F$ , c'est le principe d'équivalence,

$$\sigma_r^i = \frac{\int_{E_i}^{E_{i+1}} \sigma_r(E) \Phi(E) dE}{\int_{E_i}^{E_{i+1}} \Phi(E) dE} \quad \text{Équation .2.4}$$

Où,

- $\sigma_r^i$  est la section efficace pour une réaction nucléaire particulière d'un isotope spécifique condensé du groupe  $i$ , pour une réaction  $r$ .
- $E_i$  et  $E_{i+1}$  sont les limites supérieures et inférieures de l'intervalle d'énergie.
- $\Phi(E)$  est le flux exact du problème à traiter.

Cette approximation en multigroupes est valable lorsque  $\sigma$  est peu dépendante de l'énergie des neutrons. Afin de considérer cet aspect, les isotopes sont classés comme résonnants ou non résonnants :

#### **.2.1.3.1. Isotopes Non Résonnants**

Leurs sections efficaces dépendent faiblement de l'énergie des neutrons incidents. Ainsi, dans l'équation .2.4, le flux réel peut être remplacé par l'utilisation d'un spectre de pondération, c'est-à-dire, un flux approximatif et représentatif du réacteur qu'on veut traiter,  $\Phi_w(E)$ , et qui ne dépend pas de la géométrie<sup>111</sup>.

#### **.2.1.3.2. Isotopes Résonnants**

Leurs sections efficaces peuvent être classées en deux parties. D'une part le continuum, où elles ne varient que faiblement en fonction de l'énergie du neutron. Ici l'approximation du flux de pondération est licite.

D'autre part, le domaine des résonances, où l'approximation donnée par le principe d'équivalence n'est plus licite car les sections efficaces varient fortement en fonction de l'énergie du neutron.

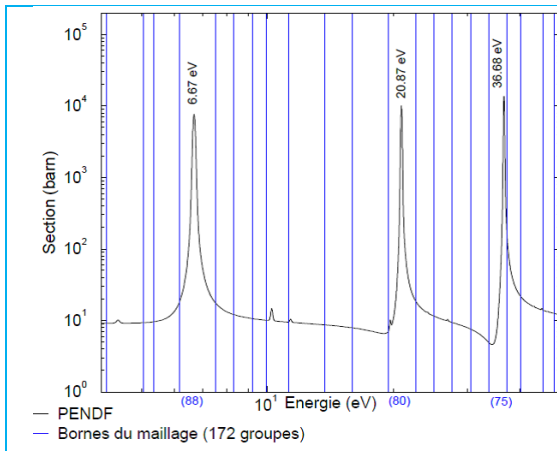
Une résonance est une variation abrupte de la section efficace, elle peut atteindre plusieurs ordres de grandeur, comme montré sur la Figure .2.1. A titre d'illustration sont aussi présentées les bornes d'un maillage multigroupe<sup>112</sup>. Notons ici, que la résonance à 6.67 eV, contenue dans le groupe 88 du maillage, est une perturbation de trois ordres de grandeur de la section efficace.

<sup>111</sup> Ces sections efficaces sont connues sous les termes de « non autoprotégées » ou « à dilution infinie ».

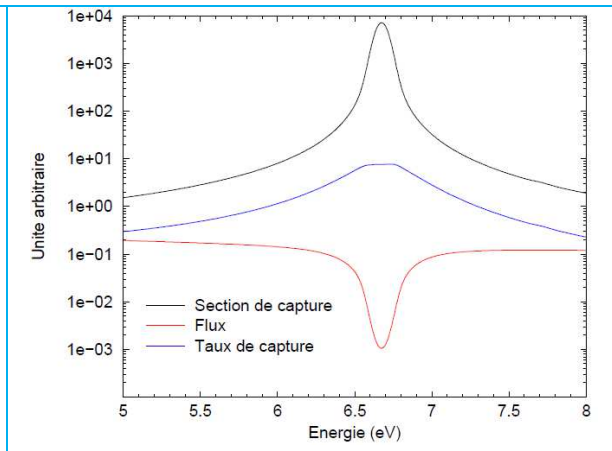
<sup>112</sup> Maillage XMAS à 172 groupes, utilisé pour les applications industrielles d'APOLLO 2.

Au sens énergétique le flux neutronique est fortement perturbé au voisinage d'une résonance, en effet il se creuse et il n'est donc plus proportionnel à celui d'un spectre de pondération, ainsi le taux de réaction doit être corrigé, [Figure .2.2](#).

Le problème des isotopes résonnants repose sur le fait que le taux de réaction  $F(r, E, t)$ , c'est-à-dire le produit du flux  $\Phi(r, E, t)$  et de la section efficace macroscopique  $\Sigma(E)$  ([équation .1.6](#)), ne varie pas proportionnellement à la section efficace, parce que le flux change aussi. Ainsi, bien que la résonance puisse présenter une section efficace énorme, le taux de réaction peut rester très faible à cause du flux réduit. C'est un effet d'autoprotection dans la variable énergétique, similaire à celui observé du fait de la géométrie dans les pastilles dopées en  $Gd_2O_3$  ([cf. Chapitre 1, §.3.3.2.3](#)). Cette autoprotection est traitée par un module spécial d'APOLLO 2 [[Coste-Delclaux, 2006](#)], [[Perruchot-Triboulet, 1996](#)].



**Figure .2.1. Quelques résonances de l' $U^{238}$  à 21°C et maillage multigroupe.**



**Figure .2.2. Effet d'une résonance sur le flux et le taux de réaction.**

Actuellement APOLLO permet d'utiliser un maillage très fin en énergie, appelé SHERM<sup>113</sup>, à 281 groupes, particulièrement optimisé pour réaliser de manière plus précise le calcul neutronique et il considère la correction d'anisotropie linéaire pour l'uranium 238 [[Hfaiedh, 2005](#)]. Ce maillage prend aussi en compte et corrige l'effet d'autoprotection mutuelle pour les principaux isotopes résonnants, quand les résonances de différents isotopes se superposent. L'avantage de SHERM281 est qu'il permet de s'affranchir des calculs d'autoprotection résonnante pour des  $E_N < 22.5$  eV en réduisant les erreurs de calcul pour les REP. Dans nos cas d'études, ce maillage énergétique prend correctement en compte la résonance à 2.57 eV du  $Gd^{155}$  et les résonances à 0.03, 16.8 et 20.6 eV du  $Gd^{157}$ .

De cette façon, l'[équation .2.3](#) discrétisée en énergie devient un système d'équations linéaires,

$$0 = \frac{\chi^g(r)}{4\pi} \sum_{g'}^G \nu^{g'} \frac{\Sigma_f^{g'}(r)}{k} \varphi^{g'}(r) - [\vec{\Omega} \cdot \vec{\nabla} + \Sigma_r^g(r)] \varphi^g(r, \vec{\Omega}) + \frac{1}{4\pi} \sum_{g'}^G \Sigma_s(r, g' \rightarrow g) \varphi^{g'}(r) \quad \text{Équation .2.5.}$$

Où  $1 \leq g' \leq G$ , avec  $G$  le nombre total de groupe d'énergie et  $g$  le groupe d'énergie dans lequel on veut résoudre l'équation. De cette manière, toutes les sections efficaces ont été discrétisées en  $G$  groupe d'énergie.

<sup>113</sup> Santamarina-Hfaiedh Energy Mesh

### .2.1.4. Traitement de la Variable Angulaire

La discrétisation de l'équation .1.9 par rapport aux directions angulaires se fait en considérant la probabilité d'interaction des neutrons se propageant en ligne droite, c'est l'approximation de probabilité de collision.

Notons ici qu'à partir de l'équation .1.4, page 131, il est possible de définir,

$e^{-\Sigma_t \cdot x} \equiv$  Probabilité qu'un neutron se déplace d'une distance  $dx$  sans aucune interaction ;

$\Sigma_t \cdot e^{-\Sigma_t \cdot x} \cdot dx \equiv$  Probabilité qu'un neutron fasse une première collision en  $dx$ .

Supposons qu'un neutron parte d'un point  $\mathbf{r}'$  vers un autre  $\mathbf{r}$ , avec une direction  $\vec{\Omega}$ . Si la distance entre le point  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{r}'$  est  $s$ , alors on peut écrire que :  $\mathbf{r} = \mathbf{r}' + s\vec{\Omega}$ . Cette expression, permet de faire un changement de variable et de réécrire l'équation .1.9 comme,

$$\frac{\partial \varphi}{\partial s} + \Sigma(s)\varphi(s) = q(s)$$

$$q(s) = \left[ Q(s) + \int_{4\pi} d\vec{\Omega}' \int_0^\infty dE' \left( \Sigma_s(E' \rightarrow E, \vec{\Omega}' \rightarrow \vec{\Omega}) \varphi' \right) \right] \quad \text{Équation .2.6.}$$

Avec cette nouvelle formulation, il est possible de définir la distance en unités de libre parcours moyen du neutron, aussi appelé parcours optique, comme,

$$\tau(s, E) = \int_0^s ds' \Sigma(\vec{r} - s'\vec{\Omega}, E)$$

Si l'on suppose  $q(s)$  connu, alors, la solution de l'équation .2.6 est la solution homogène plus une contribution particulière,

$$\varphi(r, \vec{\Omega}, E) = \varphi(r', \vec{\Omega}, E) e^{-\tau(r, r', E)} + \int_0^s ds' e^{-\tau(r, r'(s'), E)} q(r'(s'), \vec{\Omega}, E) \quad \text{Équation .2.7}$$

Dans laquelle le facteur exponentiel dans l'intégrale n'est autre chose que la probabilité pour un neutron émis au point  $\mathbf{r} - s\vec{\Omega}$  de parcourir une distance  $s$  dans la direction  $\vec{\Omega}$  sans avoir aucune collision.

L'équation .2.7 reste encore assez compliquée. Afin d'obtenir une solution avec des méthodes numériques il faut y ajouter deux nouvelles approximations : les sources de fissions et les diffusions sont isotropiques. En ajoutant ces approximations, on obtient :

$$q(r, E) = \left[ Q(r, E) + \frac{1}{4\pi} \int_0^\infty dE' \left( \Sigma_s(E' \rightarrow E, \vec{\Omega}' \rightarrow \vec{\Omega}) \varphi' \right) \right]$$

Si on remplace ceci dans l'équation .2.7, et si on prend en compte la discrétisation en espace et en énergie, on arrive à,

$$V_j \varphi_j^g = \sum_{i=1}^N Q_i^g \frac{1}{V_i V_j} \int_{V_i} d^3r \int_{V_j} d^3r' \frac{e^{-\tau(R)}}{4\pi R^2}, \text{ avec, } \tau^g = \int_0^R dR' \Sigma^g(\vec{r} - R'\vec{\Omega}),$$

$R$  étant la distance du neutron entre les sous volumes de calcul  $i$  et  $j$ .  $Q$  est le terme des sources et  $N$  le nombre de sous volumes de calcul.

Il est maintenant possible de définir la probabilité de collision réduite comme

$$P_{ij}^g = \frac{1}{V_i} \int_{V_i} d^3r \int_{V_j} d^3r' \frac{e^{-\tau(r)}}{4\pi R^2}$$

**Équation .2.8. Probabilité de collision discrétisée en énergie et espace.**

Où  $P_{ij}^g$ , représente la probabilité qu'un neutron créé a une énergie  $g$ , dans le sous-volume  $i$  fasse une première collision, dans le sous-volume  $j$ . La probabilité de collision multipliée par le terme de source donne les neutrons qui vont subir des événements de collision (diffusion, fission, absorption) dans le sous-volume  $j$ .

Afin de calculer les  $P_{ij}$  dans une géométrie 2D, l'angle  $\vec{\Omega}$  est discrétisé en créant des lignes d'intégration sur la surface du sous-volume  $j$ . La contribution de chaque ligne est évaluée et prise en compte afin d'estimer la quantité de neutrons allant interagir dans le sous-volume  $j$ . Cette méthode de détermination fait l'hypothèse que le flux soit homogène dans tout le volume  $j$ .

Lors d'un calcul où plusieurs sous-volumes de calcul ont été définis, comme c'est le cas pour les assemblages combustibles, une deuxième approximation peut être faite. C'est l'approximation d'anisotropie linéaire.

Cette approximation consiste à développer les sections efficaces sur une base de fonctions de type harmoniques sphérique : les polynômes de Legendre. Ainsi le flux sera plat spatialement, mais linéaire en angle, c'est-à-dire linéairement anisotrope. Cette dernière approximation est importante surtout quand des corps absorbants sont présents.

### .2.1.5. Calculs d'Evolution

La composition chimique du combustible nucléaire change au cours de l'irradiation du fait de la création des produits de fission et de la consommation de l'uranium. En conséquence les sections efficaces macroscopiques des sous-volumes de calcul doivent être actualisées au cours du calcul : c'est le calcul d'évolution. Ce calcul permet d'évaluer le flux ainsi que le facteur de multiplication à différents taux de combustion.

L'évolution de la concentration de chaque isotope présent dans une chaîne d'évolution se fait en fonction du flux moyen dans chaque sous-volume présentant ce type d'isotopes. Le calcul est quasi statique : il se fait à des pas de taux de combustion discrets. Les sections efficaces des milieux sont recalculées à des taux de combustion discrets et elles sont considérées comme constantes au cours du pas de combustion.

## .2.2. Utilisation d'APOLLO 2.8 pour la Modélisation d'un Crayon Dopé Gd

Le bon fonctionnement d'APOLLO 2.8 pour le calcul des assemblages comportant des crayons dopés en Gd, notamment des crayons à 8% $m$   $Gd_2O_3$ , a été vérifié par plusieurs études menées au CEA, comme récemment, les programmes GEDEON 1<sup>114</sup> et 2<sup>115</sup>. Les références les plus récentes sont :

— [Sanchez, 2010], qui résume plusieurs validations faites sur APOLLO et,

<sup>114</sup> Validation expérimentale de consommation du Gd dans un crayon à 3.25%  $U^{235}$  et 5% $m$   $Gd_2O_3$  entre 2.5 et 8.5 GWj/tU.

<sup>115</sup> Validation expérimentale de consommation du Gd dans un crayon à 0.2%  $U^{235}$  et 8% $m$   $Gd_2O_3$  entre 3.5 et 11.8 GWj/tU.



— [Blaise, 2011], qui calcule et mesure la consommation du Gd de 0 à 9 GWj/tU (3.25%  $U^{235}$ , 5%  $m\ Gd_2O_3$ ) dans le cadre du programme GEDEON.

Au cours de cette thèse, une validation similaire a été faite [Pieck, 2013]<sup>116</sup> sur un crayon d' $UO_2$  enrichi à 2.5%  $U^{235}$  et dopé à 8%  $m$  en  $Gd_2O_3$ . Ce combustible a été irradié dans une centrale REP Française de 1300 MWe, avec un taux de combustion local de 43.5 GWj/tU. La validation a été faite sur plusieurs isotopes et éléments mesurés par [Delorme, 2012] au LECA-STAR<sup>117</sup> : Nd, Gd, Pu, U, Mo, Ru, Am, Zr. Cette publication est donnée en Annexe A4.

Les résultats obtenus par calcul avec APOLLO 2.8 montrent un parfait accord avec les mesures expérimentales obtenues au LECA-STAR. Ces premiers calculs nous ont permis de commencer à réaliser les premières simulations avec la phase C1. Tout d'abord, un premier calcul sur le réacteur EPR sera présenté.

### .3. Calcul du Réacteur EPR™

Pour l'EPR™, qui est un REP, l'ensemble des étapes de calcul utilisées est basé sur un schéma de calcul connu comme REL-2005. Ce schéma est employé par APOLLO 2.8 pour calculer les assemblages REP en réseau  $UO_2$  et MOX. Celui-ci utilise le découpage en énergie SHEM à 281 groupes optimisés d'énergie [Hfaiedh, 2005] [Hfaiedh, 2006] et la bibliothèque CEA2005 V4.1.1. de sections efficaces basées sur l'évaluation des sections efficaces de 427 isotopes fournis par JEFF3.1.1 [Santamarina, 2009].

#### .3.1. Modélisation au Niveau de l'Assemblage

Tous les calculs issus d'APOLLO 2.8 seront faits en milieu infini, en considérant que le motif des assemblages se répète de façon infinie, à la différence de ce qui est montré sur la Figure 3.1. En conséquence le facteur de multiplication obtenu sera toujours  $K_{\text{infini}}$ . Cette approximation est raisonnable pour un REP car les dimensions du réacteur sont grandes<sup>118</sup> par rapport à la longueur moyenne de diffusion d'un neutron<sup>119</sup>. Toutefois, une correction sera introduite en §.3.3.

Deux situations pour le calcul sont retenues : une condition chaude (hot state), représentative du réacteur en fonctionnement normal et une condition froide (cold state), représentative du réacteur en arrêt froid, Tableau 3.1.

A tout moment, on considère que la pression dans le circuit primaire est de 155.0 bar. La puissance thermique sera de 4270 MWth dans tous les calculs (c'est-à-dire, 1600 MWe si le rendement thermique est de 37.5% [Areva Group, 2009]), distribuée sur 241 assemblages combustibles, avec une hauteur active<sup>120</sup> de 420.0 cm à froid et de 422.55 cm à chaud. Ainsi, la puissance linéique moyenne par crayon est estimée à 159 W/cm.

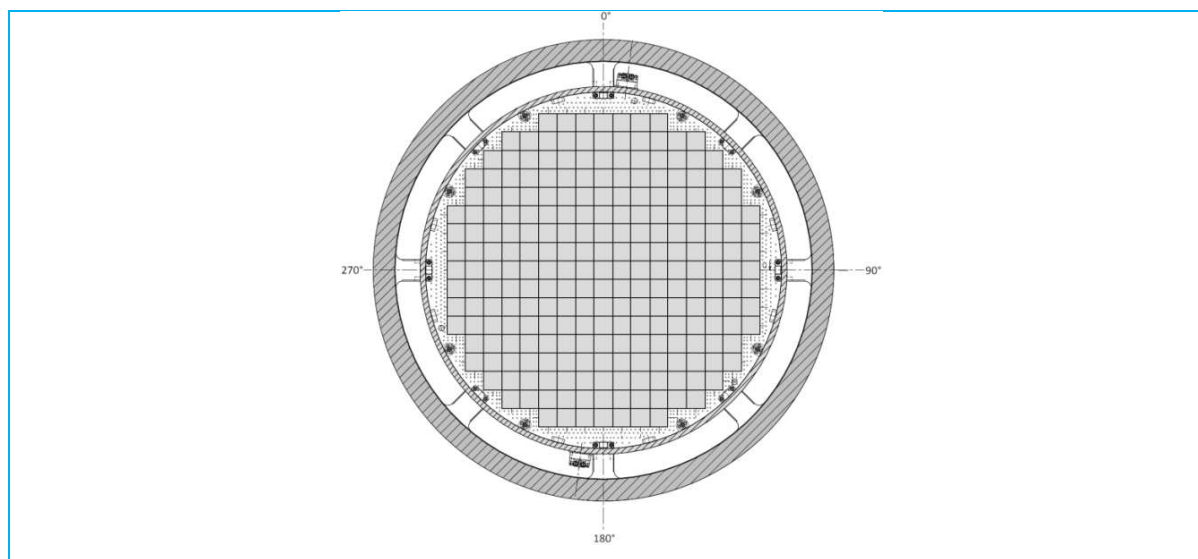
<sup>116</sup> En collaboration avec le Laboratoire d'Etudes des Cœurs des Réacteurs (DER/SPRC/LEDC), Bât. 230, CEA – Cadarache.

<sup>117</sup> Laboratoire d'Examen des Combustibles Actifs et Station de Traitement, d'Assainissement et de Reconditionnement, INB 55, CEA – Cadarache.

<sup>118</sup> Hauteur : 420 cm. Rayon : 200 cm.

<sup>119</sup> Inférieur à 12 cm dans le modérateur.

<sup>120</sup> Hauteur de la colonne de pastilles d' $UO_2$ .



**Figure .3.1. Section horizontale du cœur EPR™, avec 241 assemblages.**

La densité du modérateur/caloporteur est automatiquement déterminée par APOLLO en fonction de la température et de la pression stipulées.

**Tableau .3.1. Conditions de calcul : états chaud et froid.**

Réacteur chaud (Hot State)		Réacteur froid (Cold State)	
<b>Température combustible</b>	650.0°C	<b>Température combustible</b>	20.0 °C
<b>Température gaine</b>	340.0°C	<b>Température gaine</b>	20.0 °C
<b>Température modérateur</b>	311.0°C	<b>Température modérateur</b>	20.0 °C

### **.3.1.1. Géométrie des Assemblages**

La géométrie considérée se rapproche le plus possible de celle d'un assemblage EPR™. Les assemblages EPR™ sont constitués de 265 crayons et 24 tubes guides arrangés sur une grille carrée de 17x17 positions.

Afin de simplifier le calcul, on considère que l'assemblage est symétrique et que par la suite, on peut réduire les cellules de calculs à  $\frac{1}{8}$  des éléments (c'est-à-dire, à seulement 40 crayons), comme cela est montré en [Figure .3.2](#).

### **.3.1.2. Géométrie des Cellules**

Les cellules combustibles standards sont des sous-volumes de calcul qui représentent les crayons combustibles présents dans les assemblages.

Chaque cellule combustible est modélisée comme décrit sur la [Figure .3.3](#), c'est-à-dire qu'elle comporte un crayon combustible d'UO<sub>2</sub> (de couleur grise), avec un zonage en quatre couronnes. La gaine, faite en M5™ [[Charquet, 1997](#)][[Garner, 2006](#)][[Kim, 2013](#)] (de couleur blanche) présente une seule couronne, donc un seul sous-volume de calcul. Finalement, le modérateur/caloporteur qui les entoure présente une discrétisation type « moulin » (cf. la [Figure .3.3](#)).

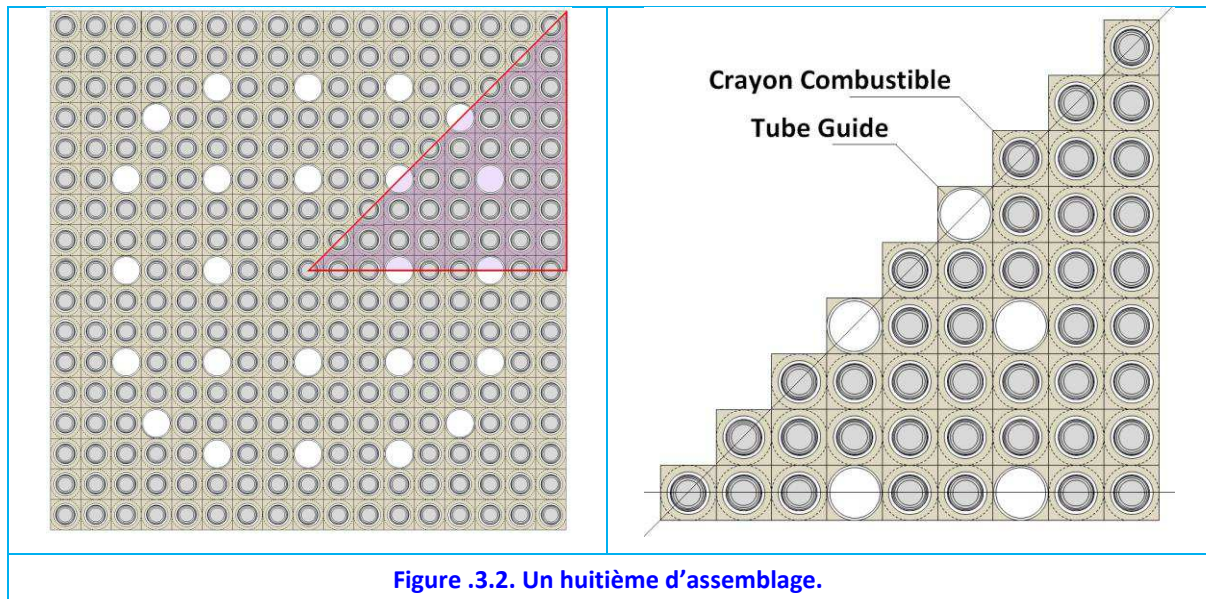


Figure .3.2. Un huitième d'assemblage.

La couronne centrale de la pastille d' $\text{UO}_2$  représente 50% du volume de la pastille. Les autres, respectivement 30, 15 et 5% du volume en direction de la périphérie. Cette discrétisation en sous-volumes s'avère plus que suffisante pour obtenir des résultats corrects concernant l'évolution des produits de fission en périphérie de pastille et la création de  $\text{Pu}^{239}$ .

Le rayon extérieur de la cellule est de 6.196 mm.

Le jeu pastille-gaine est dilué dans ce sous-volume en corrigeant légèrement la densité. Ceci se justifie du fait du fluage entre la pastille et la gaine pendant le fonctionnement en réacteur. Les principales dimensions sont rappelées dans le [Tableau .3.2](#).

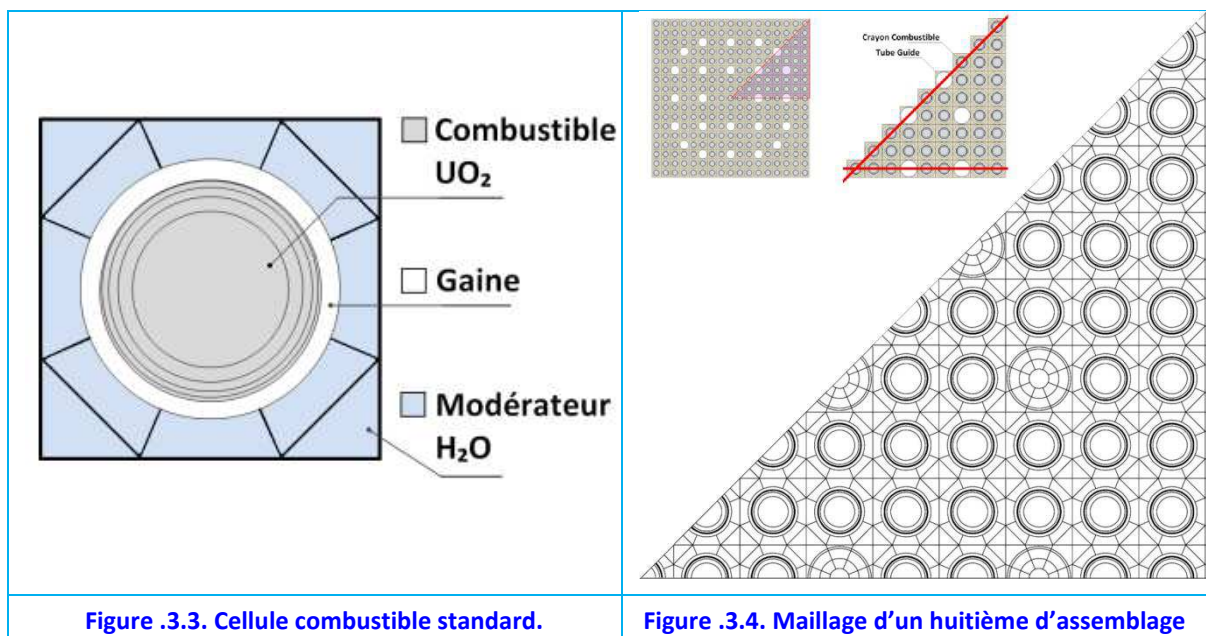


Figure .3.3. Cellule combustible standard.

Figure .3.4. Maillage d'un huitième d'assemblage

En ce qui concerne les cellules des tubes guides TG, [Tableau .3.3](#), elles sont découpées en plusieurs sous-volumes concentriques afin d'obtenir un bon courant de ralentissement de neutrons en énergie et spatialement, de manière similaire aux cellules comportant des crayons combustibles. Les dimensions de ces cellules sont traitées comme invariantes vis-à-vis de la température. La [Figure .3.4](#) illustre le maillage spatial considéré.

**Tableau .3.2. Données géométriques utilisées pour le calcul d'assemblage (toutes les dimensions sont en**

cm)

	Condition froide	Condition chaude
Rayon pastille	0.40500	0.40745
Rayon extérieur de gaine	0.47500	0.47588
Rayon intérieur de gaine	0.41250	0.413263
Pas de cellule	1.26000	1.26210
Pas assemblage	21.5040	21.6150
Lame d'eau inter-assemblage	0.04200	0.07965
Evidement <sup>121</sup>	0.01800	

Tableau .3.3. Données géométriques utilisées pour le calcul des TG (toutes les dimensions sont en cm)

Rayon intérieur de tube guide	0.56250
Rayon extérieur de tube guide	0.61250

### .3.1.3. Description des Matériaux

Dans APOLLO, les matériaux doivent être décrits afin de pouvoir calculer leurs sections efficaces macroscopiques. Pour  $\text{UO}_2$ , la densité théorique est de  $10.96 \text{ g cm}^{-3}$ . Cependant, la présence de porosités réduit dans la réalité cette densité à 97% de la densité théorique, soit environ  $10.63 \text{ g cm}^{-3}$ .

L'enrichissement en  $\text{U}^{235}$  est calculé à hauteur de 4.90 %at, avec 0.02 %at d' $\text{U}^{234}$ , Tableau .3.4. La teneur initiale en plutonium est fixée à zéro.

Le gainage est constitué de M5™ (zirconium faiblement allié)[Charquet, 1997] dont la densité est égale à  $6.52 \text{ g cm}^{-3}$ .

Finalement, l'eau du caloporteur est considérée pure, sans présence d'acide borique, sauf mention contraire.

Tableau .3.4. Composition massique du combustible  $\text{UO}_2$ 

	Proportion massique	
Uranium	88.15%m	
dont,	$\text{U}^{238}$	83.81 %m (95.08 %at)
	$\text{U}^{235}$	4.32 %m (4.90 %at)
	$\text{U}^{234}$	0.02 %m (0.02 %at)
Oxygène	11.85%m	

### .3.1.4. Traitement de l'Autoprotection

Pour la plupart des calculs qui seront présentés, l'autoprotection<sup>122</sup> est évaluée selon les recommandations du SERMA à 0, 4, 8, 12, 24, 36, 48, 60, 72 et 84 GWj/tU. Sauf dans quelques cas, où il sera nécessaire de le discrétiser plus finement (notamment pour les études des vecteurs isotopiques, (§.4.3, page 167)). Dans ces cas, l'autoprotection sera calculée à 0, 2, 4, 6.5, 9, 12, 18, 24, 36, 48, 60, 72, 84 GWj/tU. Les calculs sont faits jusqu'à un taux de combustion de l'assemblage de 90 GWj/tU de façon de pouvoir toujours calculer la réactivité d'un cœur avec une gestion à 4 cycles.

## .3.2. Approximation du Facteur de Multiplication au Niveau du

<sup>121</sup> Dishing.

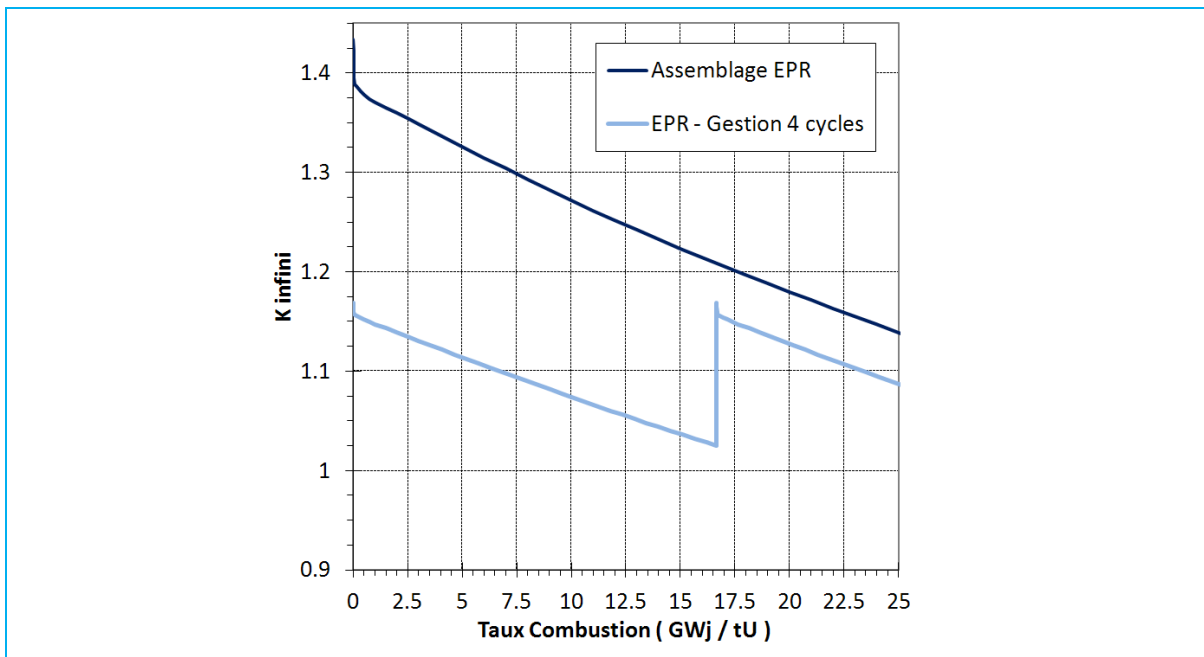
<sup>122</sup> C'est-à-dire, la détermination des sections efficaces multigroupe et les probabilités de collision pour les sous volumes présentant des isotopes résonants.

## Cœur

Sans l'utilisation de bore dissous dans le caloporteur, le  $K_{\text{infini}}$  des assemblages enrichis à 4.9%  $\text{U}^{235}$  atteint une valeur initiale de 1.43, qui décroît de façon monotone avec le taux de combustion, [Figure .3.5](#). L'application de l'équation 3.1 du chapitre 1<sup>123</sup>, révèle que pour une gestion par quart (4 cycles de fonctionnement), le  $k_{\text{infini}}$  du cœur serait de 1.16 en début de cycle, c'est-à-dire la sur-réactivité,  $\rho_{\text{infini}}$  est d'environ +14400 pcm comme cela est illustré sur la même figure. La longueur du cycle est estimée à 16.6 GWj/tU.

La réactivité initiale s'avère élevée. Cette considération a amené les concepteurs du réacteur à introduire du bore<sup>124</sup> sous forme diluée dans le caloporteur afin de maîtriser facilement la réserve de réactivité de façon homogène (cf. [Chapitre 1, §.3.2.2](#)).

A cet effet, considérons maintenant l'introduction de bore au cœur d'un EPR™. Comme il a été montré sur la [figure 3.7 du Chapitre 1](#), la présence de celui-ci réduit le facteur de multiplication du cœur. Notons qu'en ajoutant 1500 ppm de bore dans l'eau en début du cycle, l'apport de 9100 pcm d'antiréactivité ( $k_{\text{inf}} = 1.06$ ) n'arrive pas à compenser complètement la sur-criticité du système (de +2800 pcm). Le réacteur ne peut être en état critique qu'avec l'utilisation simultanée des grappes de contrôle ou d'un autre moyen d'introduction d'antiréactivité.



**Figure .3.5. Evolution de la réactivité d'un réacteur EPR™ avec les caractéristiques décrite en §.3.**

A la différence des REP-900<sup>125</sup>, qui peuvent fonctionner en mode critique en employant seulement le contrôle du bore, le réacteur EPR™ a un besoin accru d'antiréactivité. Afin de réduire les concentrations de bore dans le système, l'EPR™ recourt à l'utilisation de pastilles dopées en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , dont nous avons parlé au [Chapitre 1 \(§.4.2.1\)](#).

Avant de passer à la recherche d'une distribution optimale de la phase C1 dans les as-

$$K_{\text{cœur}}^{\text{inf}}(x) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} [K_{\text{assemblage}}^{\text{inf}}(x + L_{\text{cycle}} \times i)]$$

<sup>123</sup>

<sup>124</sup> Abondance naturelle : 19.9%  $\text{B}^{10}$ , 80.1%  $\text{B}^{11}$ .

<sup>125</sup> Employant des assemblages avec 4.5%  $\text{U}^{235}$ .



semblages, il convient d'introduire le concept de « réacteur idéal » dans le but de pouvoir mieux comparer les différentes options qui seront dévoilées.

### .3.3. Définition d'un Réacteur Idéal

Comme il est dit dans le [Chapitre 1 \(§.1.3\)](#), pendant le fonctionnement d'un réacteur à puissance constante le facteur de multiplication effectif doit être égal à 1, ou exprimé en terme de réactivité,  $\rho_{\text{effectif}} = 0$  pcm. De cette manière un réacteur dit « critique » est un réacteur dans lequel la population de neutrons est constante<sup>126</sup>.

#### .3.3.1. Approximation au Réacteur Réel

Les calculs réalisés avec le code APOLLO 2.8 mentionnés ci-dessus nous donnent le  $K_{\text{infini}}$ . La relation entre le  $K_{\text{infini}}$  et le  $K_{\text{effectif}}$  est donnée par un facteur de fuite,  $\varepsilon$ , qui dépend particulièrement de la géométrie mais aussi des matériaux du système.

$$K_{\text{effectif}} = K_{\text{infini}} \times \varepsilon \quad \text{Équation .3.1.}$$

Ce facteur de fuite peut également être interprété à l'aide de l'équation 1.3.1 du [Chapitre 1](#), comme une contribution négative de la réactivité,

$$\rho_{\text{effectif}} = \rho_{\text{infini}} + \rho_{\varepsilon} \quad \text{Équation .3.2. Correction de la réactivité}$$

A partir des équations ci-dessus il est possible d'obtenir la contribution négative de la réactivité due aux fuites de neutrons comme :

$$\rho_{\varepsilon} = \frac{\varepsilon - 1}{K_{\text{infini}} \varepsilon} \times 10^5 \quad \text{Équation .3.3}$$

Où il est mis en évidence que  $\rho_{\varepsilon}$  dépend du  $K_{\text{infini}}$  du système. Le facteur de fuites  $\varepsilon$  peut être calculé comme [\[Lamarsh, 1975\]](#),

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + M^2 B^2} \quad \text{Équation .3.4}$$

Où,  $B^2$  est le buckling géométrique<sup>127</sup> et  $M^2$  l'aire de migration du neutron. Le premier terme, pour une géométrie cylindrique, est égal à :

$$B^2 = \left( \frac{2.405}{R} \right)^2 + \left( \frac{\pi}{H} \right)^2 \quad \text{Équation .3.5}$$

Où  $R$  est le rayon du cœur<sup>128</sup> et  $H$  sa hauteur<sup>129</sup>. Pour l'EPR™, cette grandeur est proche de  $2.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-2}$ , tandis que l'aire de migration<sup>130</sup> est d'environ  $115\text{-}120 \text{ cm}^2$ . Ainsi, le terme  $\varepsilon$  est estimé à 0.9765. Le [Tableau .3.5](#) résume cette dépendance. On constate que le système sera critique si  $K_{\text{infini}}$  est d'environ 1.025.

**Tableau .3.5. Dépendance de  $\rho_{\varepsilon}$  avec  $K_{\text{infini}}$ .**

<sup>126</sup> Sans tenir compte des sources externes.

<sup>127</sup> Le Buckling est une magnitude qui représente, entre autres, la courbature du flux de neutrons dans le réacteur :  $B = 1/\Phi \cdot \partial^2 \Phi / \partial x^2$ . Dans un réacteur infini,  $B = 0$ , en conséquence  $\varepsilon = 1$  et donc  $\rho_{\varepsilon} = 0$  (pas de fuites de neutrons).

<sup>128</sup> 200 cm.

<sup>129</sup> 420 cm.

<sup>130</sup> Calculée comme  $M^2 = D/\Sigma_a$ , où  $D$  est  $1/3\Sigma_{tr}$ .  $\Sigma_a$  est la section macroscopique d'absorption du cœur et  $\Sigma_{tr}$  celle de transport. A partir des calculs d'APOLLO,  $M^2$  est estimé entre  $115\text{-}120 \text{ cm}^2$ .

$K_{\text{infini}}$	$K_{\text{eff}}$	$\rho_{\text{e}}$ [pcm]
1.43	1.40	-1680
1.40	1.37	-1720
1.35	1.32	-1780
1.30	1.27	-1850
1.25	1.22	-1920
1.20	1.17	-2000
1.15	1.12	-2090
1.10	1.07	-2190
1.05	1.03	-2290
<b>1.02</b>	<b>1.00</b>	<b>-2350</b>
1.00	0.98	-2400
0.95	0.93	-2530

Ainsi, un réacteur « critique » au sens des modélisations effectuées, présente :  $\rho_{\text{effectif}} = 0$  pcm et  $\rho_{\text{infini}} = 2350$  pcm ; ce qui se traduit en termes de facteur de multiplication par :  $K_{\text{effectif}} = 1.00$  et  $K_{\text{infini}} = 1.025$ .

A titre d'exemple, la Figure .3.6 représente l'évolution du facteur de multiplication ( $K_{\text{infini}}$ ) du réacteur pour un assemblage constitué de pastilles homogènes d' $\text{UO}_2$  enrichies à 4.9 % en  $\text{U}^{235}$ , avec une gestion par  $\frac{1}{4}$  (courbe 1), modélisée à l'aide d'APOLLO et du code CICLO développé pendant cette thèse (cf. Annexe A1).

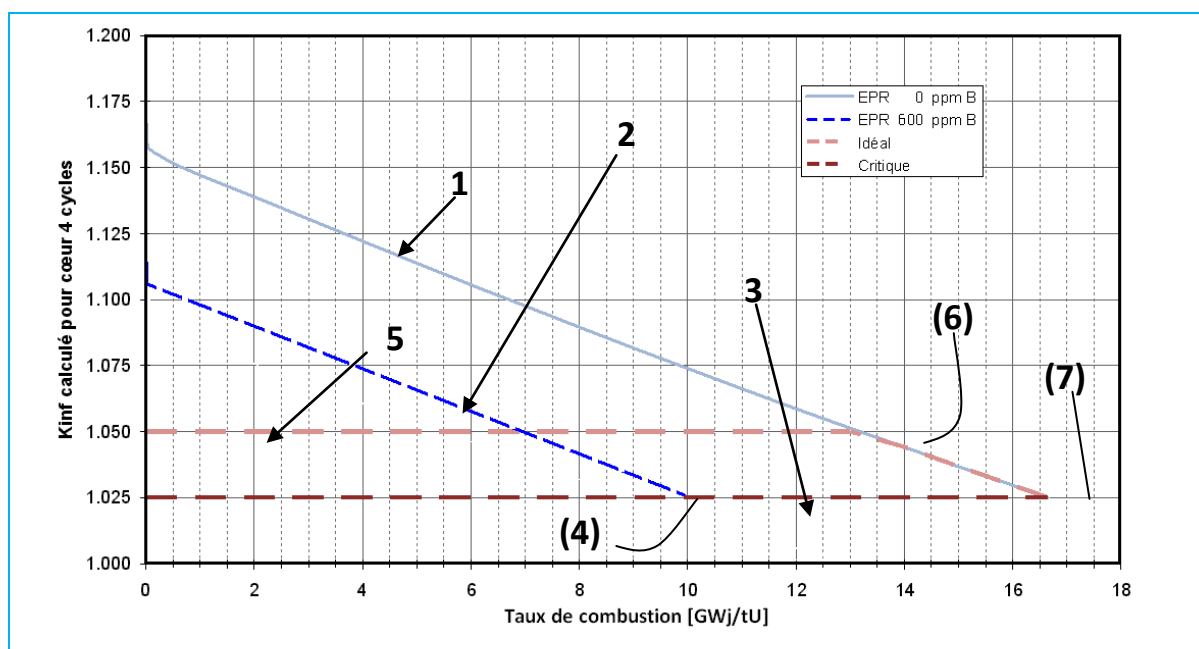


Figure .3.6. Evolution du facteur de multiplication infini ( $K_{\text{infi}}$ ) d'un réacteur en fonction du taux de combustion moyen. Courbe 1 : un réacteur avec des assemblages constitués de pastilles homogènes d' $\text{UO}_2$  enrichies à 4.9 % en  $\text{U}^{235}$ . Courbe 2 : un réacteur avec des assemblages constitués de pastilles homogènes d' $\text{UO}_2$  enrichies à 4.9 % en  $\text{U}^{235}$ , et prenant en compte l'effet d'une concentration de 600 ppm de bore dissous dans le caloporteur. Courbe 3 : un réacteur dit « critique », pour lequel  $K_{\text{eff}} = 1.00$ . Courbe 5 : un réacteur dit « idéal », pour lequel la réactivité réelle,  $\rho_{\text{réel}}$ , est de +2000 pcm, jusqu'à atteindre la fin du cycle (comprise entre les points de fonctionnement (6) et (7)).

Elle est comparée à la réactivité du même réacteur utilisant du bore (courbe 2) comme poison neutronique (600 ppm de bore dilué dans l'eau du caloporteur). Dans le cas de l'utilisation du bore, le réacteur peut rester critique (courbe 3) à partir du point de fonctionnement (4) par diminution de la concentration en bore dans le caloporteur (mode d'opération dit « en bore critique »).

### .3.3.2. Facteur de Multiplication d'un Réacteur idéal

Un réacteur « idéal » est un réacteur sans pénalités neutroniques dues à l'utilisation de matériaux absorbants, avec une sur-réactivité initiale de 2000 pcm (avec un  $K_{infini} = 1.050$ ). Cette sur-réactivité de +2000 pcm n'est pas arbitraire, elle permet de manœuvrer le réacteur, par exemple, pour monter en puissance. La courbe 5 sur le graphe de la Figure .3.6 représente l'évolution du facteur de multiplication du cœur dit « idéal ».

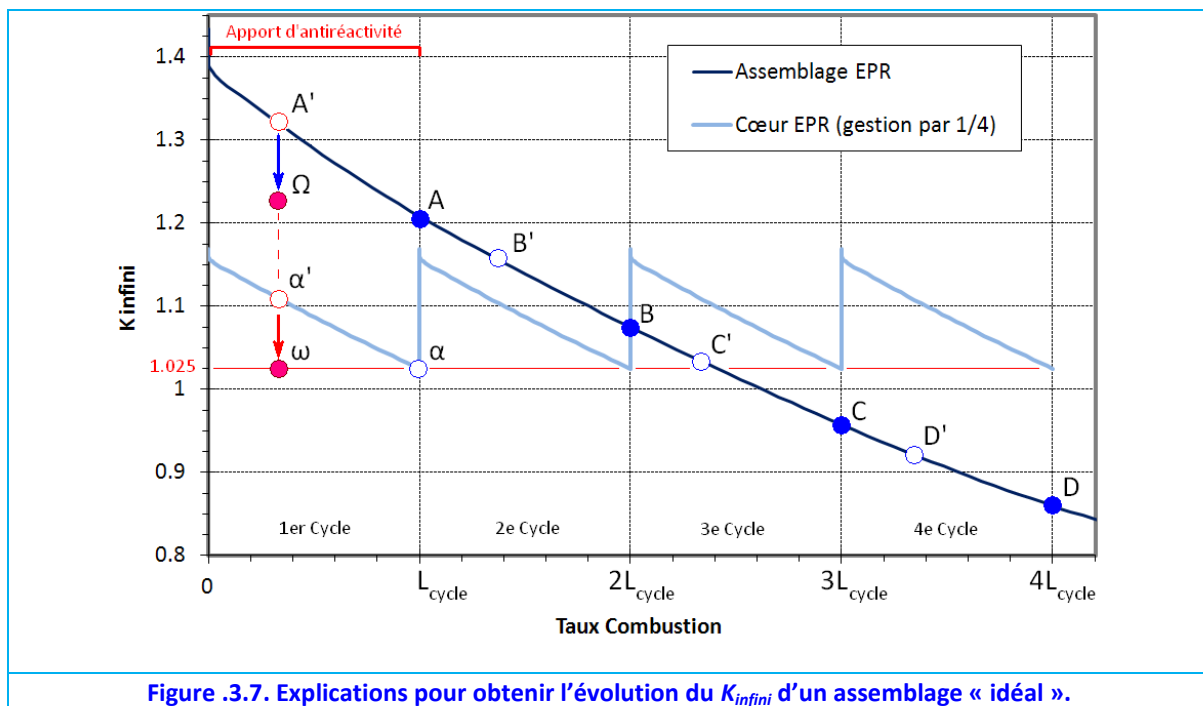
Ainsi, comme représenté en Figure .3.6, un **réacteur « idéal »** au sens de nos définitions, est un réacteur qui possède une réactivité réelle,  $\rho_{réel}$ , de +2000 pcm jusqu'au point de fonctionnement (point 6).

### .3.3.3. Facteur de Multiplication d'un « Assemblage Idéal »

Une question à laquelle doit répondre un concepteur est de savoir quelle est l'évolution du  $K_{infini}$  « des assemblages » pour pouvoir obtenir, une fois placés dans la cuve du réacteur, une évolution égale à celle de notre réacteur idéal. Pour cela, réécrivons l'équation 3.1 du chapitre 1, en supposant le nombre de cycles égal à 4,

$$K_{coeur}^{inf}(x) = \frac{1}{4} [K_{assemblage}^{inf}(x) + K_{assemblage}^{inf}(x + L_{cycle}) + K_{assemblage}^{inf}(x + L_{cycle} \times 2) + K_{assemblage}^{inf}(x + L_{cycle} \times 3)]$$

Notamment,  $L_{cycle}$  vérifie que  $K_{coeur}^{inf}(L_{cycle}) = 1.025$ , point  $\alpha$  sur la Figure .3.7.



Les pénalités nulles demandées au réacteur idéal, nous imposent que  $L_{cycle}$  reste égale à celle du réacteur non empoisonné. Ainsi  $L_{cycle}$  est une valeur connue : c'est la longueur du cycle d'un réacteur non empoisonné. En conséquence, les points A, B, C et D de la courbe de réactivité des assemblages ne doivent pas être modifiés, pour que leur valeur moyenne soit de 1.025, on les appellera invariants. Ceci est important, la réactivité d'un assemblage idéal doit être la même que celle d'un assemblage non dopé à partir du point A.

Le calcul de l'évolution de réactivité d'un assemblage dit idéal, se résume à faire que le point  $\alpha'$  soit abaissé jusqu'à  $\omega$  sur la Figure .3.7. Notons ici que le facteur de multiplica-

tion du point  $\alpha'$  vérifie que,

$$K_{\text{coeur}}^{\text{inf}}(\alpha') = \frac{1}{4} [K_{\text{assemblage}}^{\text{inf}}(A') + K_{\text{assemblage}}^{\text{inf}}(B') + K_{\text{assemblage}}^{\text{inf}}(C') + K_{\text{assemblage}}^{\text{inf}}(D')] \quad \text{Équation .3.6.}$$

et que l'Équation .3.6 n'est qu'une simple moyenne. En conséquence pour réduire  $K_{\text{coeur}}^{\text{inf}}$  à 1.025, un des termes de l'addition doit être diminué. Les points  $B'$ ,  $C'$  et  $D'$  sont invariants, parce qu'ils sont placés sur la courbe reliant les points  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  (invariants afin de conserver la longueur du cycle). En conclusion, l'unique terme qui peut être modifié est donc le point  $A'$ .

Un assemblage idéal aura par conséquent, d'une part un facteur de multiplication réduit entre le début de vie et le point  $A$ ; et d'autre part un facteur de multiplication idéalement égal à celui d'un assemblage non empoisonné entre les points  $A$  et  $D$  de la Figure .3.7.

On peut calculer la valeur du  $K_{\text{infini}}$  de l'assemblage avant le point  $A$  comme

$$K_{\text{assemblage}}^{\text{inf}}(\Omega) = 4 \times K_{\text{coeur}}^{\text{inf}}(\omega) - [K_{\text{assemblage}}^{\text{inf}}(B') + K_{\text{assemblage}}^{\text{inf}}(C') + K_{\text{assemblage}}^{\text{inf}}(D')] \quad \text{Équation .3.7.}$$

Où,  $K_{\text{coeur}}^{\text{inf}}(\omega)$  est 1.025 pour que le réacteur soit critique et avec une valeur égale à 1.050 pour que le réacteur soit « idéal » selon nos définitions. D'autre part les valeurs de  $K_{\text{assemblage}}^{\text{inf}}(B')$ ,  $K_{\text{assemblage}}^{\text{inf}}(C')$ ,  $K_{\text{assemblage}}^{\text{inf}}(D')$  sont connues à partir de l'évolution du  $K_{\text{infini}}$  obtenues pour l'assemblage.

En suivant cette logique, il est possible de tracer, Figure .3.8, l'évolution du  $K_{\text{infini}}$  d'un **assemblage dit « idéal »** et d'un **assemblage dit « critique »**, de sorte qu'employés dans un réacteur (avec une gestion par quart), ils donnent respectivement un comportement de « réacteur idéal » et de « réacteur critique » comme défini précédemment.

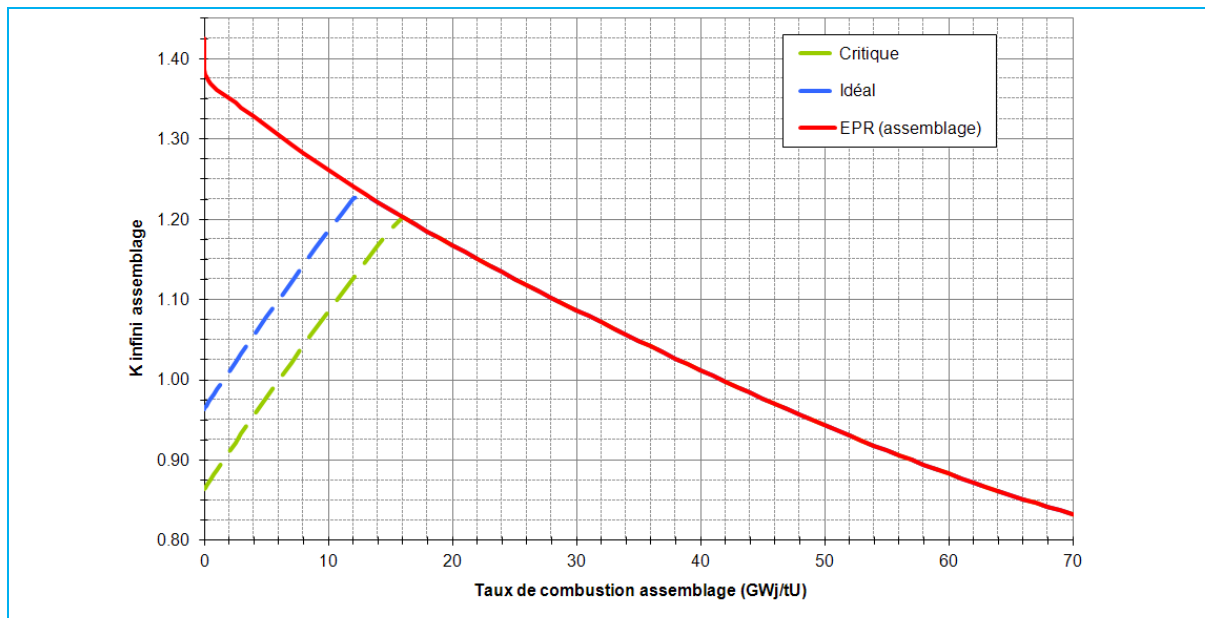


Figure .3.8. Evolution du  $K_{\text{infini}}$  d'un assemblage dit « idéal », « critique » et d'un assemblage standard.

La Figure .3.8 présente l'évolution du facteur de multiplication en milieu infini,  $K_{\text{infini}}$  en condition chaud (c'est-à-dire en considérant l'effet de la température), d'un assemblage combustible à base d' $\text{UO}_2$  pour des assemblages 17x17 ; tels que décrits en §.3.1.1. Les courbes « critique » et « idéal » ont été obtenues avec l'utilisation du code CICLO (cf. An-

nexe A1).

Pour le cas étudié, un assemblage idéal doit présenter en début de vie un  $K_{\text{infini}}$  d'environ 0.96 et doit récupérer la courbe d'évolution du  $K_{\text{infini}}$  d'un assemblage standard vers 13 GWj/tU.

### 3.3.4. Comparaisons avec l'EPR™

A des fins de comparaison, la Figure 3.9 présente l'effet neutronique obtenu pour des assemblages intégrant 8, 17, 29, 36 et 40 crayons de pastilles homogènes classiques constituées d'une solution solide de  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$  à 8 %m  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . A la différence de la réalité où les crayons dopés ont un enrichissement d'environ 2.5% (cf. Chapitre 1), dans ces calculs l'enrichissement des crayons dopés est de 4.9%  $\text{U}^{235}$ . Ceci réduira les pénalités calculées. Il ressort de la Figure 3.9 que, excepté pour les assemblages avec huit crayons dopés, dans tous les autres cas le réacteur présenterait une pénalité neutronique. Ceci se remarque car les courbes d'évolution du  $K_{\text{infini}}$  rejoignent la courbe dite « critique » à des taux de combustion relativement éloignés du taux de combustion attendu à la fin d'un cycle pour un cœur non empoisonné.

Cette affirmation est soutenue par la Figure 3.10, qui montre quelle serait l'évolution du  $K_{\text{infini}}$  dans un réacteur à quatre cycles n'employant que ce type d'assemblages. Sur cette illustration les pénalités sont mieux quantifiables, le Tableau 3.6 résume les valeurs présentées.

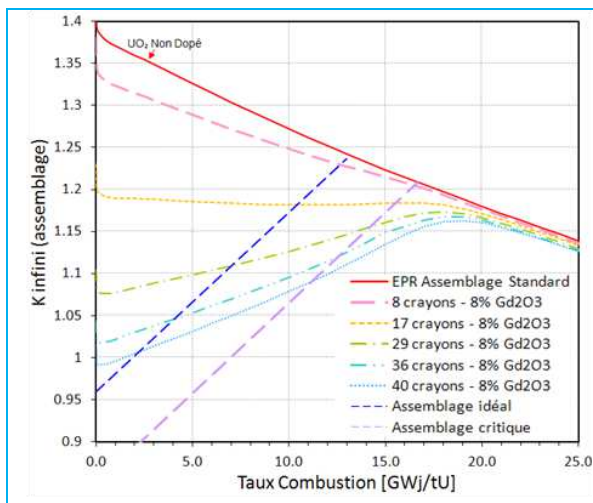


Figure 3.9. Evolution de la réactivité des assemblages comportant des crayons avec des pastilles homogènes de 8% en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , et comparaison avec les évolutions « idéal » et « critique » pour une gestion par quart.

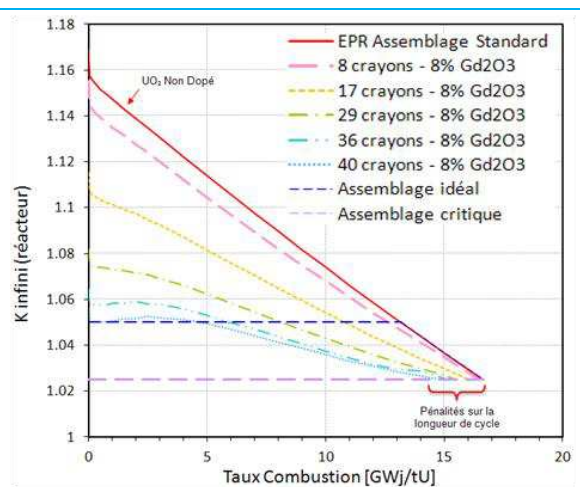


Figure 3.10. Evolution de la réactivité du réacteur comportant des crayons avec des pastilles homogènes à 8% en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , et comparaison avec les évolutions « idéal » et « critique ».

La réduction du cycle est d'autant plus remarquable que l'apport initial d'antiréactivité est plus important et trouve son explication dans la cinétique de consommation du gadolinium. Bien qu'initialement il soit possible de répondre au besoin d'antiréactivité, par exemple avec 40 crayons, le gadolinium n'arrive pas à être complètement consommé avant la fin du cycle. Ainsi, dans le cas des 40 crayons, il continue à apporter de l'antiréactivité quand il n'y en a plus en pénalisant le cycle ( $\Pi_L$ ). Traduit en termes plus économiques, la quantité d'énergie produite avant atteindre la sous criticité est réduite de presque 11% (Tableau 3.6). Bien que l'effet d'augmenter le nombre de crayons soit pénalisant parce qu'il réduit la longueur de cycle, il est particulièrement avantageux en



début de vie.

En se basant sur l'exemple de la [Figure .3.9](#), on peut ainsi affirmer que l'ajout de gadolinium dans un crayon apporte environ 720 pcm d'antiréactivité<sup>131</sup> : c'est un effet de premier ordre.

Une pénalité de deuxième ordre vient du fait de retirer de la matière fissile dans les assemblages ( $\Pi_M$ ), en effet, une partie des 606.2 kg d' $\text{UO}_2$  doit être retirée pour ajouter le  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

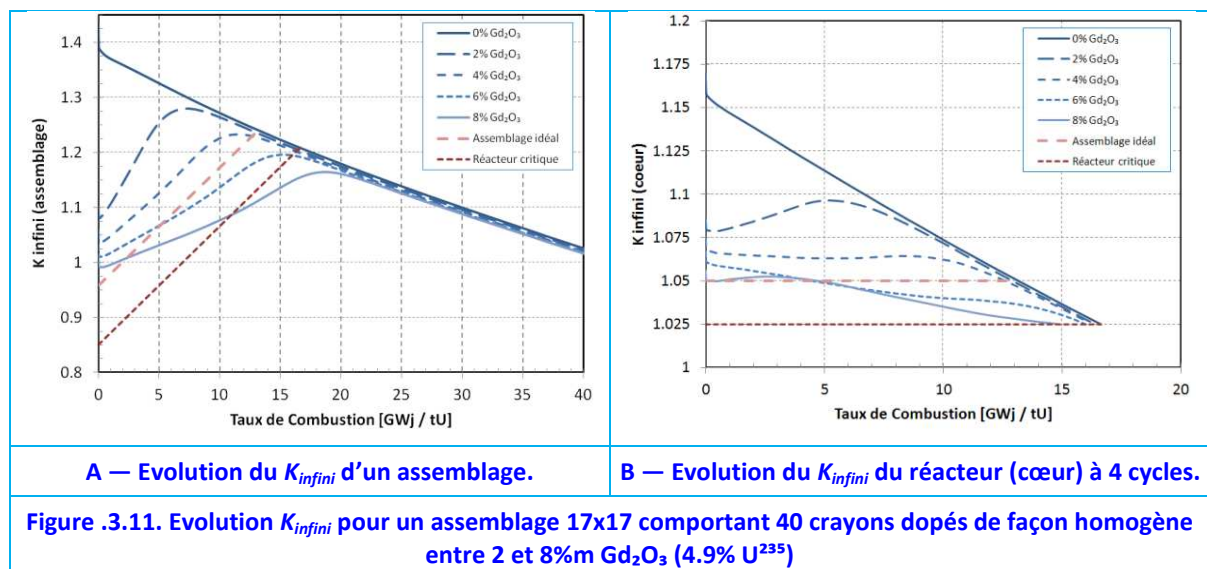
**Tableau .3.6. Apport d'antiréactivité et pénalités sur la longueur de cycle pour des assemblages employant des crayons à 8% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$  (4.9%  $\text{U}^{235}$ ).**

Nombre de crayons dopés par assemblage	Réactivité* en excès [pcm]	Longueur du cycle [GWj / tU]	Pénalité			
			longueur de cycle, $\Pi_L$ [%]	matière fissile, $\Pi_M$ [%]	Totale, $\Pi_T$ [%]	JEPP**
0	11960	16.7	0.0%	0.0%	0.0%	0
8	10930	16.4	1.3%	0.2%	1.5%	8
17	7850	16.0	3.6%	0.5%	4.1%	22
29	5070	15.6	6.6%	0.9%	7.4%	41
36	3540	15.2	8.7%	1.1%	9.7%	53
40	2780	14.9	10.5%	1.2%	11.6%	64

\*réactivité effective du réacteur en début de cycle. \*\* Jours Equivalent Plein Puissance de pénalité pour un cycle de 18 mois.

La définition des pénalités est donnée en [Chapitre 1, §.3.3.2.2](#).

Le lecteur peut se demander si une modification de la teneur en Gd pourrait corriger la cinétique d'épuisement. Ceci est vrai pour ce type de combustible [\[Asou, 1993\]](#). En effet, le nombre de crayons influe sur l'apport d'antiréactivité initiale mais c'est la teneur en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  qui pilote la cinétique d'épuisement. A titre d'exemple, la [Figure .3.11](#) montre l'évolution du  $K_{\text{infini}}$  pour un assemblage 17x17 comportant 40 crayons dopés de façon homogène en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Il ressort qu'un changement de la teneur à 4-6% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$  permettrait d'améliorer les performances du cycle : l'antiréactivité initiale est plus importante et les pénalités plus faibles.



A titre d'exemple, les performances de ce type d'empoisonnement sont résumées sur le [Tableau .3.7](#) pour un réacteur à quatre cycles. Les cas plus performants, du point de vue neutronique, sont ceux où les teneurs sont comprises entre 4 et 6% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ . Toutefois, la

<sup>131</sup> Antiréactivité apportée dans l'assemblage, en milieu infini, par crayon de 8% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ .

pénalité totale demeure élevée : entre 3.0 et 4.6%.

Un troisième type de pénalité doit être pris en compte : la mauvaise conductivité thermique des pastilles  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ . Comme décrit dans le [chapitre 1](#), cette propriété demande une réduction de l'enrichissement des crayons dopés à 2.5-3.0%  $\text{U}^{235}$ .

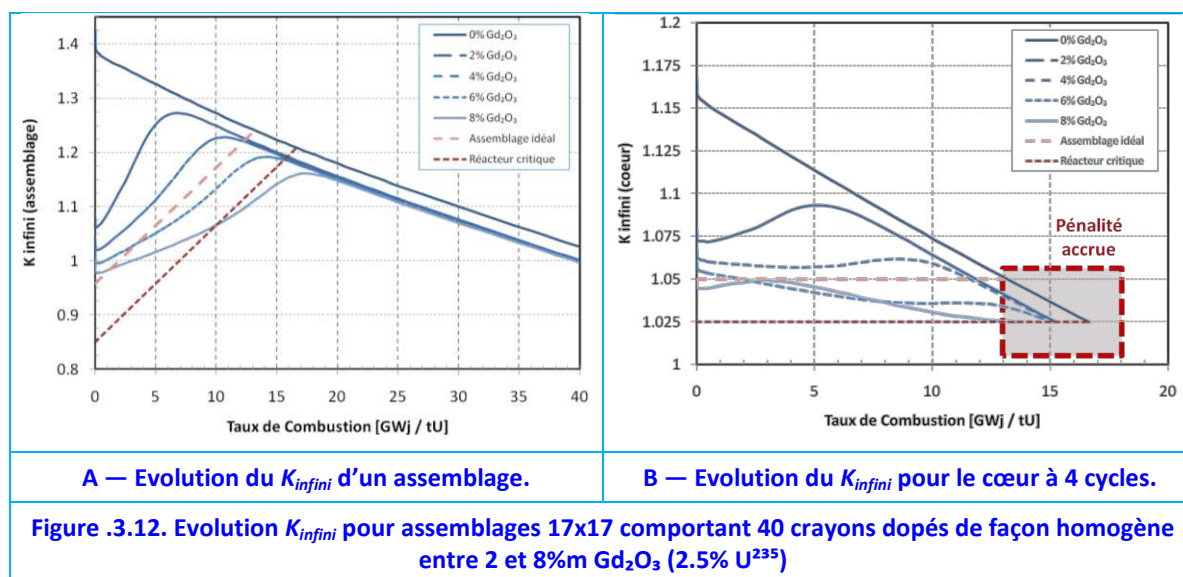
Cette réduction augmente les pénalités totales du [Tableau .3.7](#) de 7-8% dans tous les cas considérés, comme l'illustre la [Figure .3.12.B](#). Cette valeur peut aussi être estimée à 6.6-8.3% en utilisant l'équation 4.6 présentée au [chapitre 1](#).

**Tableau .3.7. Performances d'un cœur employant des assemblages avec 40 crayons comportant des pastilles homogènes dopées en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (4.9%  $\text{U}^{235}$ ).**

%m $\text{Gd}_2\text{O}_3$	$K_{\text{infini}}$ Max	$\rho_{\text{infini}}$ Max pcm	$\rho_{\text{effective}}$ Max pcm	Longueur cycle GWj/tU	Pénalité			
					$\Pi_L$ [%]	$\Pi_M$ [%]	$\Pi_T$ [%]	JEPP*
0%	1.169	14460	11960	16.65	0.00%	0.00%	0.00%	0
2%	1.096	8780	6280	16.42	1.40%	0.30%	1.70%	9
4%	1.074	6900	4400	16.24	2.40%	0.60%	3.00%	16
6%	1.067	6250	3750	16.03	3.70%	0.90%	4.60%	25
8%	1.056	5290	2790	14.9	10.50%	1.20%	11.60%	64

\* Jours Equivalent Plein Puissance de pénalité pour un cycle de 18 mois. La définition des pénalités est donnée en [Chapitre 1, §.3.3.2.2](#).

Finalement, il ressort que les pastilles homogènes pourraient, elles seules, apporter une antiréactivité suffisante (pour la réduction des besoins de bore) mais au prix de fortes pénalités, liés notamment à la réduction de masse fissile et à leur faible conductivité.



Dans la suite, on se concentrera sur l'utilité de la phase C1 en tant que poison consommable.

## .4. Calculs en Employant les Phases Riches en Gd

La phase C1<sup>132</sup> peut-elle être avantageusement utilisée comme poison neutronique consommable d'un élément combustible nucléaire ? Cette section s'attache à répondre à

<sup>132</sup> Soit un composé absorbant de même section efficace microscopique qu'une pastille 80%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

cette question : évaluer l'utilisation des nouveaux matériaux à base d'uranium, de gadolinium et d'oxygène trouvés, identifiés et caractérisés dans le [Chapitre 2](#).

Dans le Chapitre 1, plusieurs distributions du Gd dans les pastilles combustibles ont été passées en revue : pastilles homogènes (§1.4.2.1), macromasses (§1.4.2.2.1) et distributions radiales internes et périphériques (§1.4.2.2.2).

## .4.1. Etudes Prospectives

Ainsi, dans la suite, plusieurs types d'introduction de ces phases riches en Gd seront testés :

- Pastilles homogènes de phase C1 (§.4.1.1).
- Pastilles avec partie centrale de phase C1 (§.4.1.2).
- Pastilles avec couche périphérique de phase C1 (§.4.1.3).

Les macromasses ne seront pas évaluées : leur pénalité est élevée, l'apport initial d'antiréactivité est légèrement plus faible par rapport à celui d'une solution solide avec une teneur globale en Gd équivalente.

Dans tous les cas, l'évolution du  $K_{\text{infini}}$  des assemblages sera calculée avec une concentration de 0 ppm de B dans le caloporteur et avec toutes les pastilles fissiles enrichies à 4.9%  $\text{U}^{235}$ . Les assemblages sont toujours 17x17.

La phase C1 sera modélisée avec une densité de  $8.0 \text{ g cm}^{-3}$  en prenant en compte la porosité du matériau. La composition retenue est celle présentée dans le [Tableau .4.1](#). Le vecteur isotopique du gadolinium est tel que trouvé dans la nature.

**Tableau .4.1. Composition massique de la phase neutrophage C1. La teneur en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  est équivalente à celle d'un mélange à  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$  à 80% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$  (4.9%  $\text{U}^{235}$ ).**

Élément	Proportion massique		
<b>Uranium total</b>	17.3% $\text{m}$		
<b>dont,</b>	$\text{U}^{238}$	16.45% $\text{m}$	(95.08 %at)
	$\text{U}^{235}$	0.85%	(4.90 %at)
	$\text{U}^{234}$	0.003% $\text{m}$	(0.02 %at)
<b>Oxygène</b>	14.0% $\text{m}$		
<b>Gadolinium*</b>	68.7% $\text{m}$		

\*Gadolinium, vecteur isotopique naturel, cf. Chapitre 1, §.4.

### .4.1.1. Pastilles Homogènes en Phases Riches en Gadolinium

Les fortes sections efficaces macroscopiques des phases étudiées sont comparables à celles des barres de contrôle. En conséquence, l'utilisation de pastilles homogènes en C1 (équivalentes à des pastilles avec des teneurs de 80% $\text{m Gd}_2\text{O}_3$ ) ne peut pas être envisagée du fait d'une cinétique d'épuisement trop longue.

Dans un but purement démonstratif, supposons un assemblage avec huit crayons remplis de pastilles de phase C1 homogènes dont la géométrie est présentée en [Figure .4.1](#).

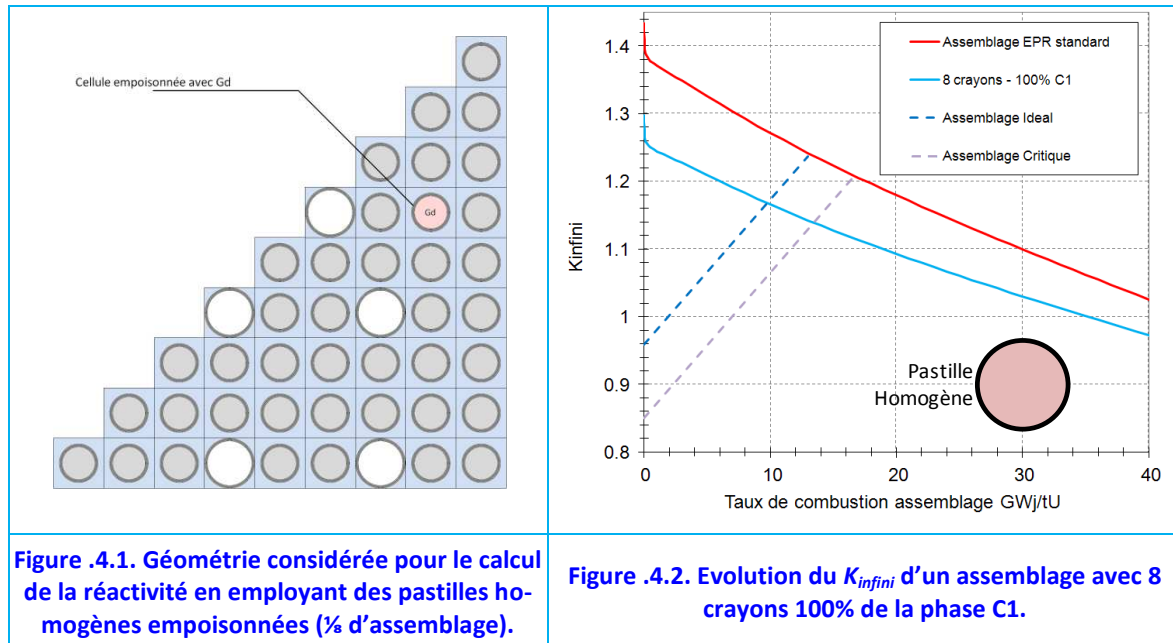
Les résultats obtenus avec APOLLO 2.8 montrent que l'apport initial d'antiréactivité est d'environ 7000 pcm pour une quantité totale de 14 kg de C1 par assemblage (c'est-à-dire -0.5 pcm  $\text{g}^{-1}$  C1).

Le calcul de l'évolution de la réactivité confirme une consommation du poison qui n'est pas adaptée : la courbe de  $K_{\text{infini}}$  ne rejoint pas celle des assemblages standards, impliquant des fortes pénalités sur la longueur de cycle, [Figure .4.2](#). En effet, l'apport

d'antiréactivité se maintient au-delà du premier et même du deuxième cycle de combustion. Dans ce sens, le poison n'est pas vraiment consommable comme dans le cas des barres de contrôle, car les grandes quantités de gadolinium ajoutées sont loin d'être totalement consommées avant la fin du premier cycle.

Finalement, l'introduction de plusieurs crayons ne fait que renforcer cet effet pénalisant.

Le principal résultat de ce type de calcul est qu'il avère la nécessité d'une distribution hétérogène de la phase C1 dans les pastilles.



#### 4.1.2. Gadolinium au Cœur des Pastilles

Il existe deux motivations pour envisager une pastille avec un cœur central empoisonné :

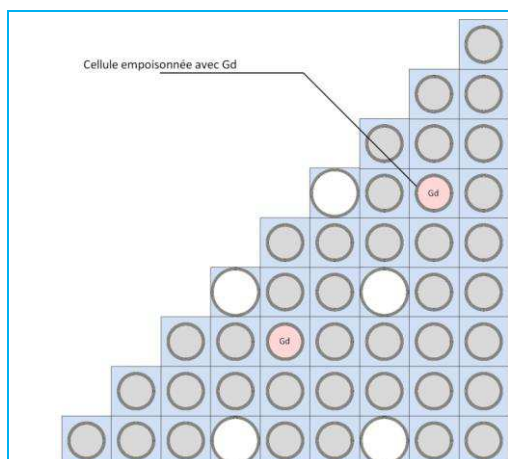
- Primo, pour rechercher une distribution hétérogène du gadolinium avec une cinétique de consommation mieux adaptée. Ainsi, la réduction des quantités de matière mise en œuvre permettrait une cinétique de consommation plus rapide.

- Deuxio, parce qu'en plaçant le poison au centre des pastilles, la température centrale devrait être plus faible. D'autre part, l' $UO_2$  en périphérie augmenterait la conductivité thermique de la pastille dopée par rapport aux solutions solides et par conséquent la diminution de l'enrichissement d' $U^{235}$  ne serait pas nécessaire.

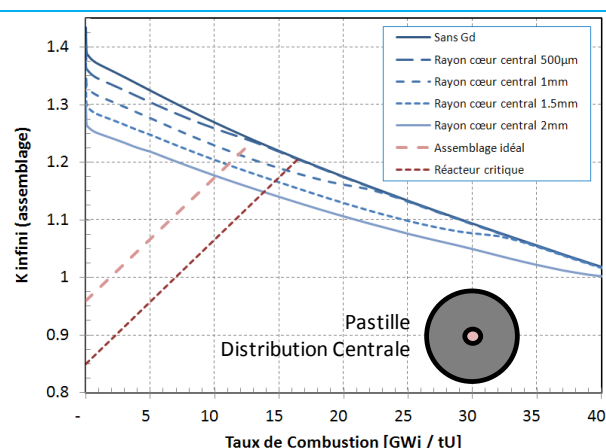
Ainsi, une étude avec des assemblages comportant 16 crayons avec des pastilles présentant une distribution centrale de C1 a été réalisée comme illustré en Figure 4.3. Les crayons empoisonnés ont été coupés en 14 couronnes afin de mieux prendre en compte les effets d'usure. Le calcul de l'évolution de la réactivité en fonction du taux de combustion a été fait pour quatre cas. La différence entre chaque calcul réside dans le rayon du cœur central empoisonné : 0.5, 1.0, 1.5 et 2.0 mm. Les couronnes de calculs ont été dans chaque cas optimisées afin de mieux prendre en compte la géométrie de chaque type de pastille.

La Figure 4.4 résume les résultats obtenus. Il peut être observé que les courbes d'évolution du facteur de multiplication arrivent à se rapprocher de l'évolution du réacteur sans absorbant après des taux de combustion de 14 GWj/tU, selon le rayon du cœur neutrophage. Malgré une cinétique de consommation plus rapide que dans le cas précé-

dent, l'apport d'antiréactivité en début de cycle reste encore loin d'être celle d'un « réacteur idéal ».

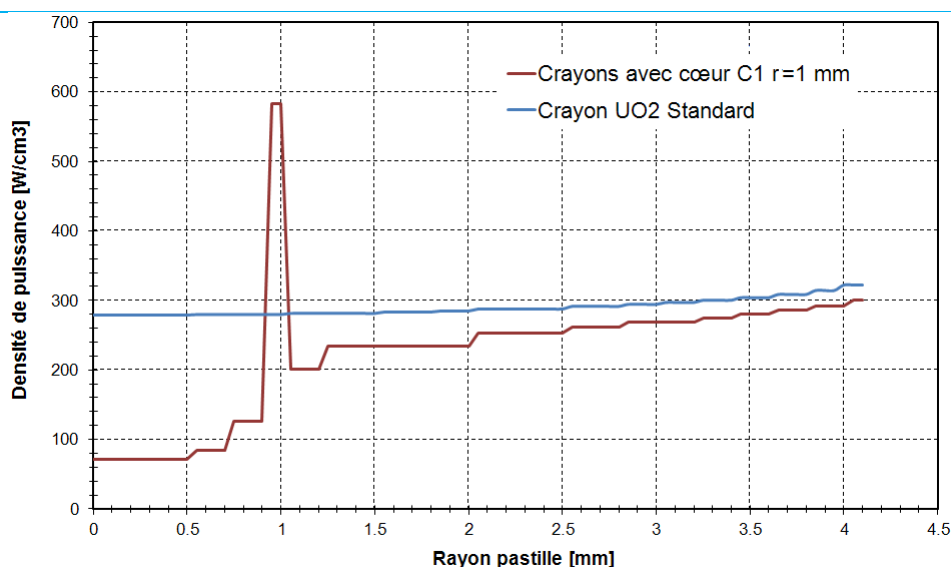


**Figure .4.3. Distribution des crayons (% d'assemblage)**



**Figure .4.4. Effet d'un cœur central de C1 de différents rayons dans un assemblage comportant 16 crayons neutrophages.**

Les densités de puissance dans les crayons empoisonnés ont fait l'objet d'analyses. Bien qu'à l'intérieur du cœur riche en gadolinium la densité de puissance soit réduite, il est aussi mis en évidence un pic de puissance à l'interface C1-UO<sub>2</sub>. La Figure 4.5 compare à titre d'exemple les densités de puissance en fonction du rayon de la pastille d'un crayon standard d'UO<sub>2</sub> à celle d'une pastille présentant un cœur de 1.0 mm de rayon (situé dans la même position de l'assemblage) en début de cycle (taux de combustion de 0 GWj/tU)



**Figure .4.5. Profil de densité de puissance d'une pastille avec cœur C1 de rayons égale à 0,1 cm comparée à celle du même crayon fait seulement d'UO<sub>2</sub> (0 GWj/tU).**

Le fort pic de puissance à l'interface combustible-absorbant est dû aux captures neutroniques du gadolinium qui, comme il a été montré au cours du Chapitre 1, sont exothermiques (équations 4.1-4.5). Toutefois, la puissance linéique totale du crayon demeure inférieure à celle d'un crayon UO<sub>2</sub> standard tant que le Gd n'est pas consommé.

Finalement, la distribution de type « cœur central » présente deux désavantages, un faible apport d'antiréactivité (d'environ -3.5 pcm g<sup>-1</sup> C1) et une cinétique d'épuisement inadaptée voire assez longue. Notons qu'avec seize crayons, pour le cas sans pénalités sur



la longueur du cycle ( $\Pi_L$ ) dont le cœur des pastilles hétérogènes est de 1000  $\mu\text{m}$  de diamètre, le  $K_{\text{infini}}$  est seulement réduit de 1.43 à 1.40 (c'est-à-dire, 1500 pcm d'antiréactivité pour une masse totale de 420 g de la phase C1 par assemblage).

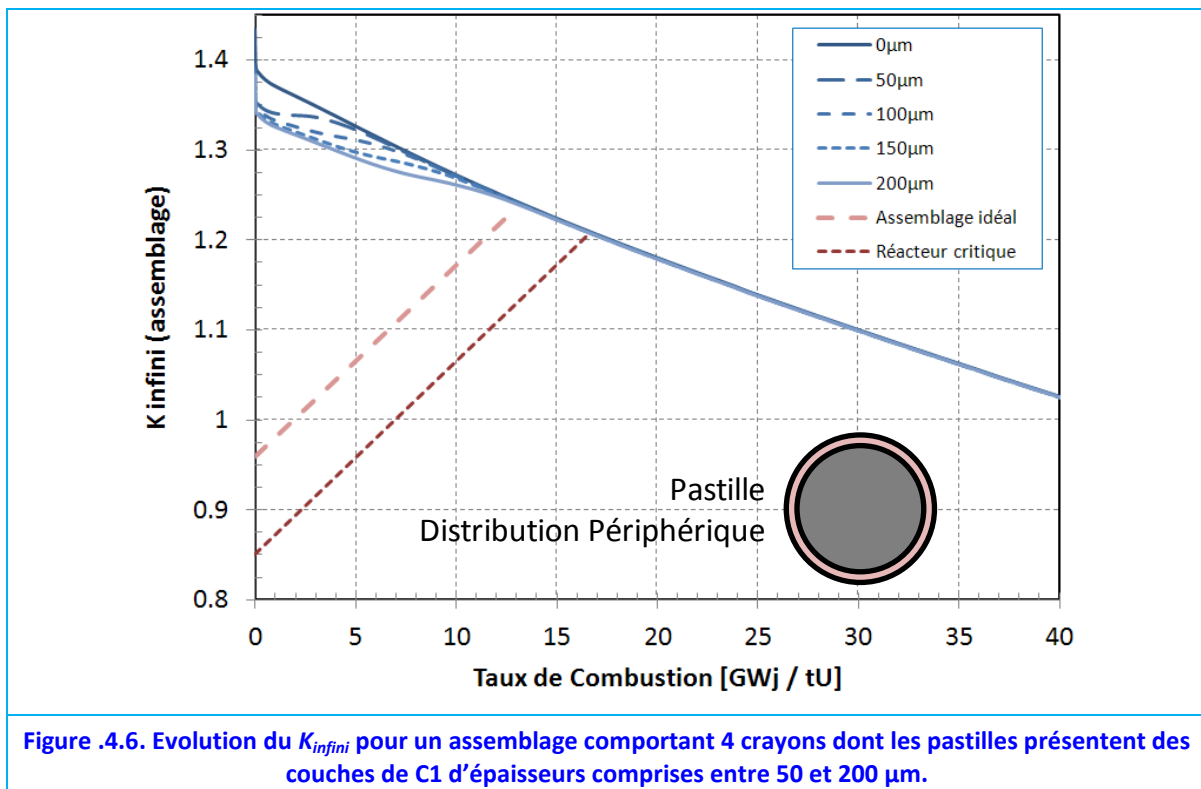
#### .4.1.3. Gadolinium en Périphérie des Pastilles

Les résultats obtenus dans les sections précédentes (§.4.1.1 et §.4.1.2) ont mis en évidence la nécessité d'améliorer la cinétique d'épuisement du Gd. Une façon de faire est d'exposer le gadolinium à un flux plus thermique afin de profiter d'une capture plus importante (cf. figures 4.2 et 4.3 – Chapitre 1). Les neutrons sont thermalisés dans le modérateur ; ainsi leur densité est plus importante dans la périphérie des pastilles. Ce raisonnement nous amène à déposer le gadolinium dans la périphérie des pastilles.

Un premier cas d'étude avec quatre crayons dopés par assemblage a été réalisé, comme celui de la Figure 4.1. Comme dans le cas précédent, pour pouvoir prendre en compte l'autoprotection, une discrétisation en douze couronnes cylindriques pour les pastilles à distribution « périphérique » a été mise en place (cf. Figure 4.8, page 158).

Les couches périphériques de gadolinium considérées ont une épaisseur de 50 à 200  $\mu\text{m}$ .

L'évolution du  $K_{\text{infini}}$  est montrée en Figure 4.6. Le cas 0  $\mu\text{m}$  représente l'assemblage sans aucun empoisonnement.



La Figure 4.6 montre qu'avec 50  $\mu\text{m}$  de couche périphérique C1 dans seulement quatre crayons, soit pour une masse totale de phase C1 d'environ 170 g par assemblage, le  $K_{\text{infini}}$  passe de 1.43 à 1.39 en début de vie. Cet apport d'antiréactivité, de -11.8 pcm  $\text{g}^{-1}$  C1, est presque trois fois plus important que celui d'une distribution en cœur de pastille (§.4.1.2).

Un autre aspect remarquable est que dans tous les cas empoisonnés, le  $K_{\text{infini}}$  récupère la courbe des assemblages standard avant 13 GWj/tU. La cinétique de consommation du Gd est donc mieux adaptée.

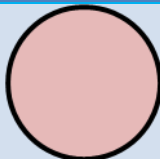

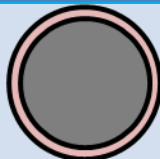
#### .4.1.4. Synthèse

Comme il était prévisible, les pastilles homogènes de C1 ne sont pas envisageables pour apporter une antiréactivité au cours du premier cycle. Le compromis entre le faible apport d'antiréactivité et les fortes pénalités sur le cycle n'est pas satisfaisant non plus pour la distribution en cœur de pastille.

Finalement, la distribution périphérique apparaît comme le meilleur concept : l'apport d'antiréactivité est le plus important avec le moins de matière (ce qui réduira éventuellement les pénalités liées au terme  $\Pi_M$ ) et sa cinétique de consommation permet l'élimination de la capacité neutrophage avant la fin du premier cycle.

Enfin, les études ci-présentes sont résumées sur le [Tableau .4.2.](#)

**Tableau .4.2. Comparaison des différentes distributions de la phase C1.**

	Pastille Homogène	Pastille Hétérogène Distribution Centrale	Pastille Hétérogène Distribution Périphé- rique
Forme			
Apport initial d'antiréactivité [pcm g <sup>-1</sup> C1]	-0.50	-3.57	-11.84
Cinétique de consommation	Pas adaptée	trop lente	satisfaisante

La distribution périphérique de la phase C1 dans les pastilles combustibles étant le meilleur concept trouvé, des études paramétriques seront faites dans le but d'optimiser ses performances en s'approchant du comportement du combustible « idéal ».

### .4.2. Gadolinium en Périphérie des Pastilles : Etudes Paramétriques

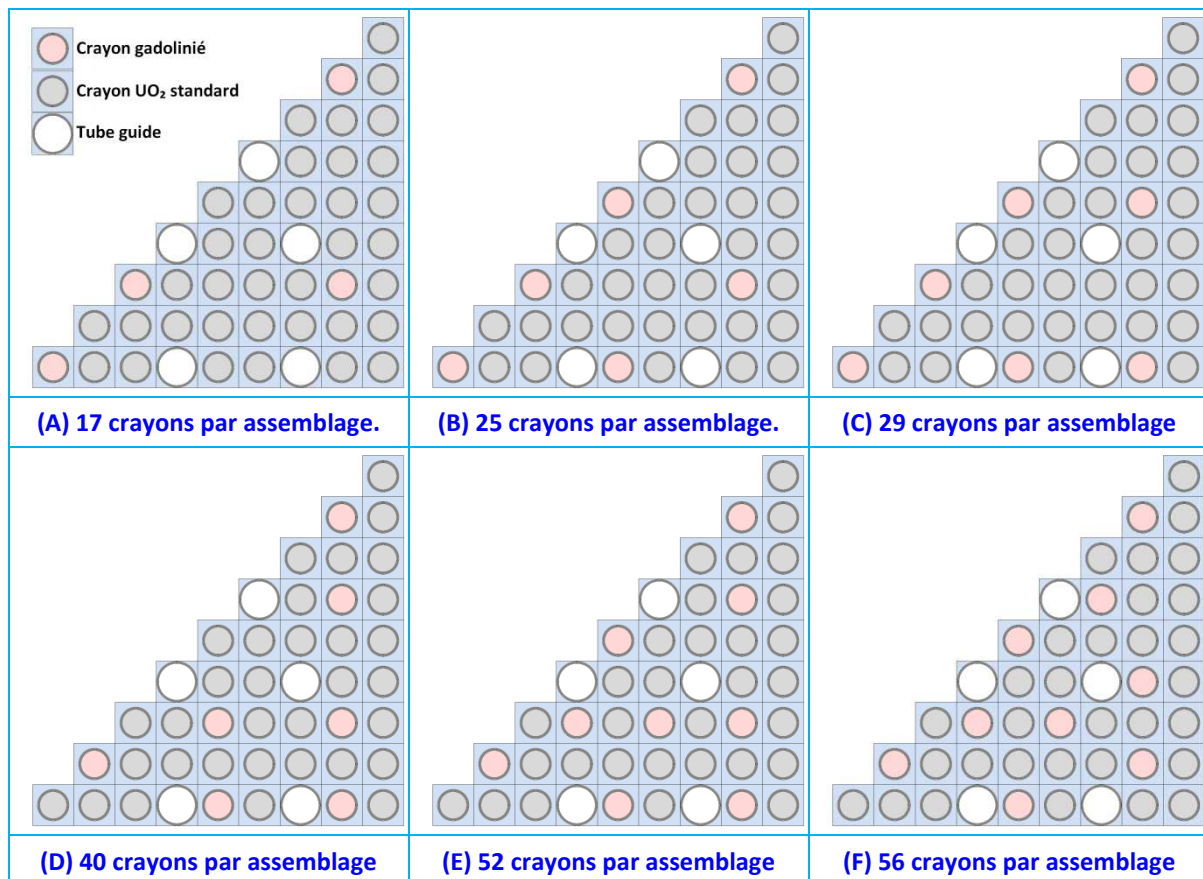
Bien que la cinétique de consommation soit la plus adaptée pour la distribution périphérique, l'apport d'antiréactivité demeure encore insuffisant.

#### .4.2.1. Optimisation de l'Antiréactivité Initiale : Augmentation du Nombre de Crayons et Effet de Couche

Afin d'augmenter la quantité de neutrons capturés en début de cycle, l'introduction d'un nombre plus élevé de crayons dopés est un premier choix logique (d'après ce qui est trouvé pour les crayons homogènes à 8% $m$  Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cf. [Figure .3.9, page 150](#)).

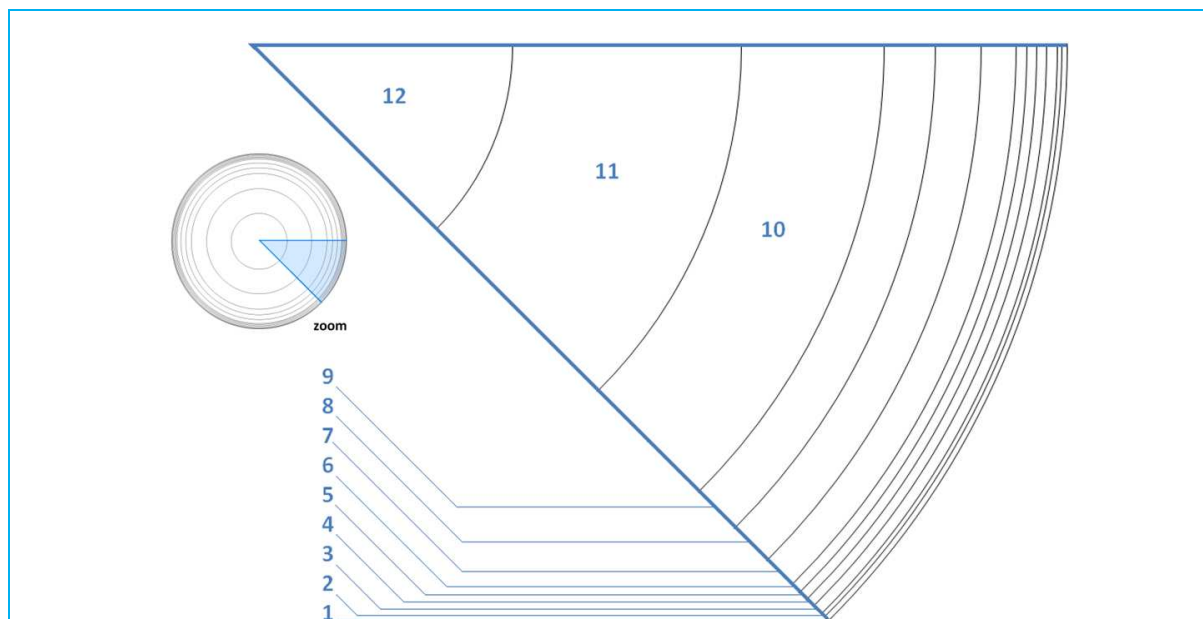
##### .4.2.1.1. Calculs

Plusieurs cas ont été simulés : 17, 25, 29, 36, 40, 52 et même 56 crayons dopés par assemblage 17x17 (265 crayons au total), [Figure .4.7.](#)



**Figure .4.7. Géométrie d'assemblages simulés ( $\frac{1}{8}$ ). En blanc, les tubes guides (remplis d'eau) ; en gris, les crayons d' $\text{UO}_2$  ; en rose, les crayons formés de pastilles enrobées C1 ; en bleu, le modérateur/caloporteur.**

A chaque fois, l'épaisseur de la partie extérieure annulaire, et donc la proportion en poison neutronique consommable de la pastille, sera modifiée afin de mettre en évidence son effet sur la réactivité du système.



**Figure .4.8. Discrétisation géométrique en 12 couronnes pour la modélisation d'un  $\frac{1}{8}$  de crayon avec une distribution périphérique de gadolinium.**

Le maillage employé pour les crayons gadolinés en périphérie est illustré en Figure .4.8. Les couronnes 1 et 2 présentent une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$ , tandis que les couronnes 3 à 6

sont de 50  $\mu\text{m}$  chacune<sup>133</sup>. La partie intérieure cylindrique, encore appelée « cœur fissile », est formée de dioxyde d'uranium enrichi à 4.9% en  $\text{U}^{235}$ , elle comprend les couronnes 6 à 12.

Afin de pouvoir réaliser des études paramétriques avec des épaisseurs de couches d'entre 50 et 200  $\mu\text{m}$ , les couronnes 1 à 5 comporteront soit de la phase C1, soit de l' $\text{UO}_2$ .

#### .4.2.1.2. Résultats

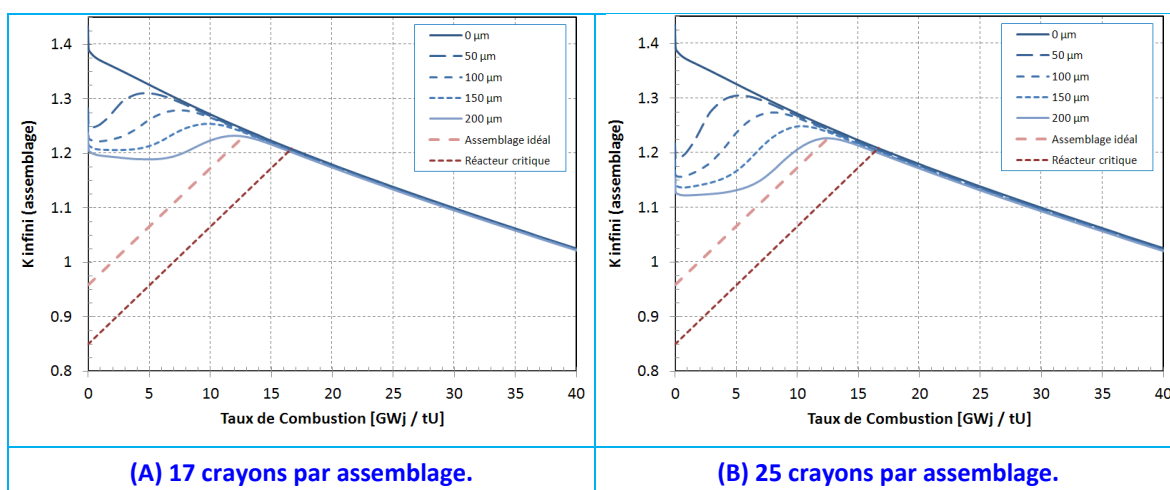
L'évolution du  $K_{\text{infini}}$  pour divers assemblages 17x17 est présentée en Figure .4.9, celle-ci montre :

- L'évolution du  $K_{\text{infini}}$  pour un assemblage combustible à base uniquement de  $\text{UO}_2$  à 4.9%  $\text{U}^{235}$  (0  $\mu\text{m}$ ) ;
- L'évolution du  $K_{\text{infini}}$  des assemblages employant de 17 à 56 crayons formés de pastilles hétérogènes et dont l'enrobage annulaire de phase C1 présente une épaisseur de 50, 100, 150 ou 200  $\mu\text{m}$ . Le reste des crayons de l'assemblage est formé de pastilles homogènes d' $\text{UO}_2$  enrichies à 4.9 % en  $\text{U}^{235}$ .
- L'évolution du  $K_{\text{infini}}$  pour un assemblage « idéal » et « critique » tels que définis au point §.3.3.3, page 148.

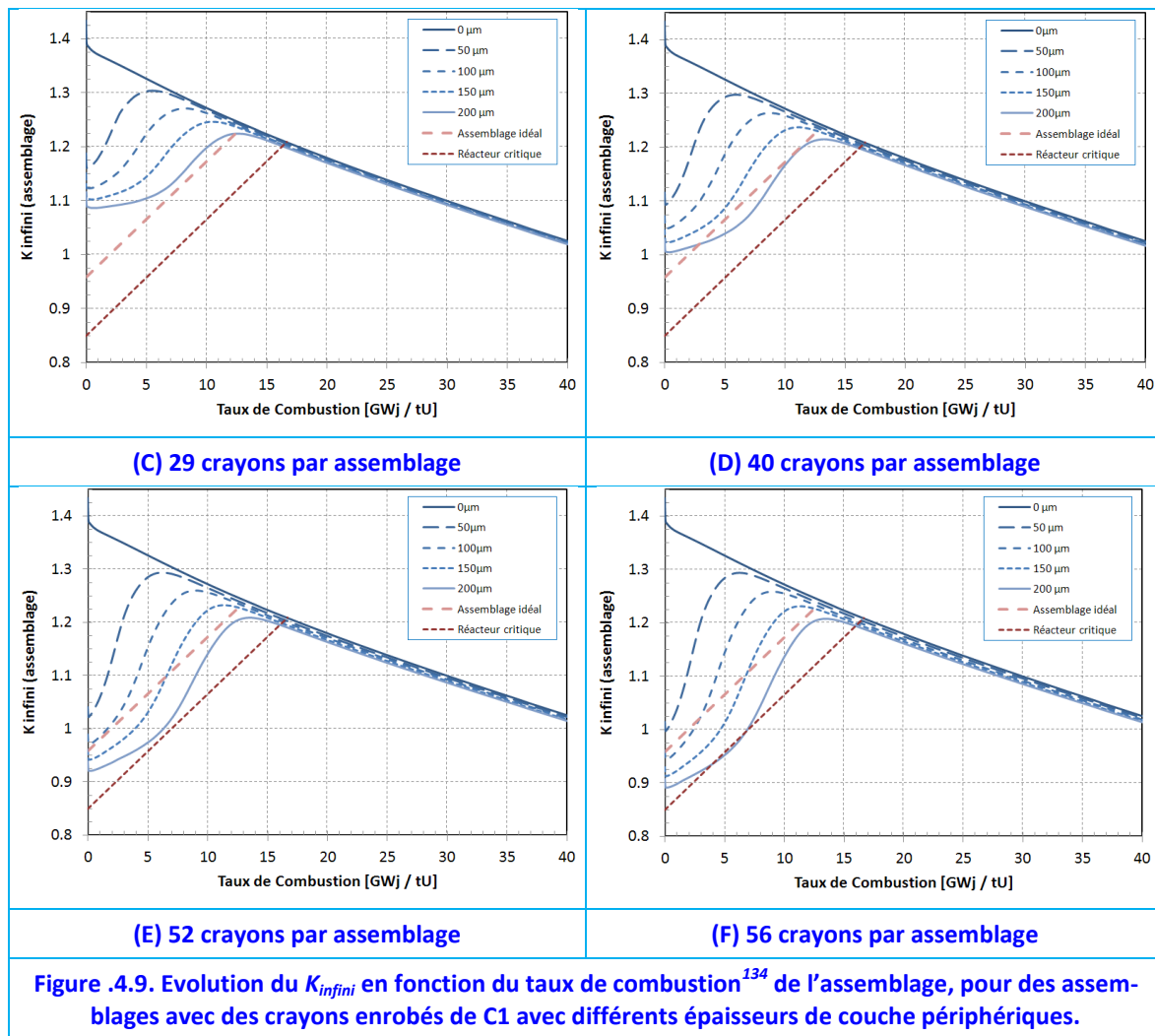
L'ensemble de ces courbes considère un réacteur fictif, semblable à l'EPR™ et sans bore, c'est-à-dire que la concentration de bore dans le caloporteur/modérateur est nulle.

#### .4.2.1.3. Effet du Nombre de Crayons Dopés

La comparaison des figures ci-dessous nous montre que l'augmentation du nombre de crayons utilisant la phase C1, permet un important apport d'antiréactivité. Notamment, plusieurs cas s'approchent du comportement d'un assemblage « idéal » ; par exemple : 40 crayons – 200  $\mu\text{m}$  et 52 crayons – 150  $\mu\text{m}$ .



<sup>133</sup> Les épaisseurs des autres couronnes sont : couronne 7 : 179  $\mu\text{m}$  ; couronne 8 : 234  $\mu\text{m}$  ; couronne 9 : 251  $\mu\text{m}$  ; couronne 10 : 707  $\mu\text{m}$  ; couronne 11 : 1150  $\mu\text{m}$  ; couronne 12 : 1280  $\mu\text{m}$ .



Ce grand apport d'antiréactivité commence à devenir pénalisant dans certains cas : notons, par exemple, qu'à partir de 56 crayons, l'utilisation de l'assemblage avec des enrobages de 200  $\mu\text{m}$ , ferait qu'un réacteur avec une gestion par quart deviendrait sous-critique rapidement.

La réduction du facteur de multiplication en début de cycle est montrée en fonction du nombre de crayons empoisonnés sur la Figure .4.10. Une tendance linéaire entre l'antiréactivité initiale et le nombre de crayons hétérogènes est mise en évidence. Les facteurs de corrélation ( $R^2$ ) sont, dans tous les cas, supérieurs à 0.99. L'apport d'antiréactivité<sup>135</sup> varie de -510 à -720 pcm par crayon empoisonné dans l'assemblage en fonction de l'épaisseur de la couronne gadolinée.

La Figure .4.10 permet d'établir qu'à partir de 49 crayons et 200  $\mu\text{m}$  de couche C1, l'antiréactivité initiale serait suffisante pour atteindre celle d'un assemblage « idéal ». Ceci est aussi vrai, toujours en gardant la tendance linéaire, pour 68 crayons si la couche est de 50  $\mu\text{m}$ .

<sup>134</sup> Dans les figures, la valeur du  $K_{infini}$  en fonction du taux de combustion a été calculé tous les 0.5 GWj/tU jusqu'à 25 GWj/tU, puis tous les 1.0 GWj/tU.

<sup>135</sup> Réactivité en milieu infini des assemblages.



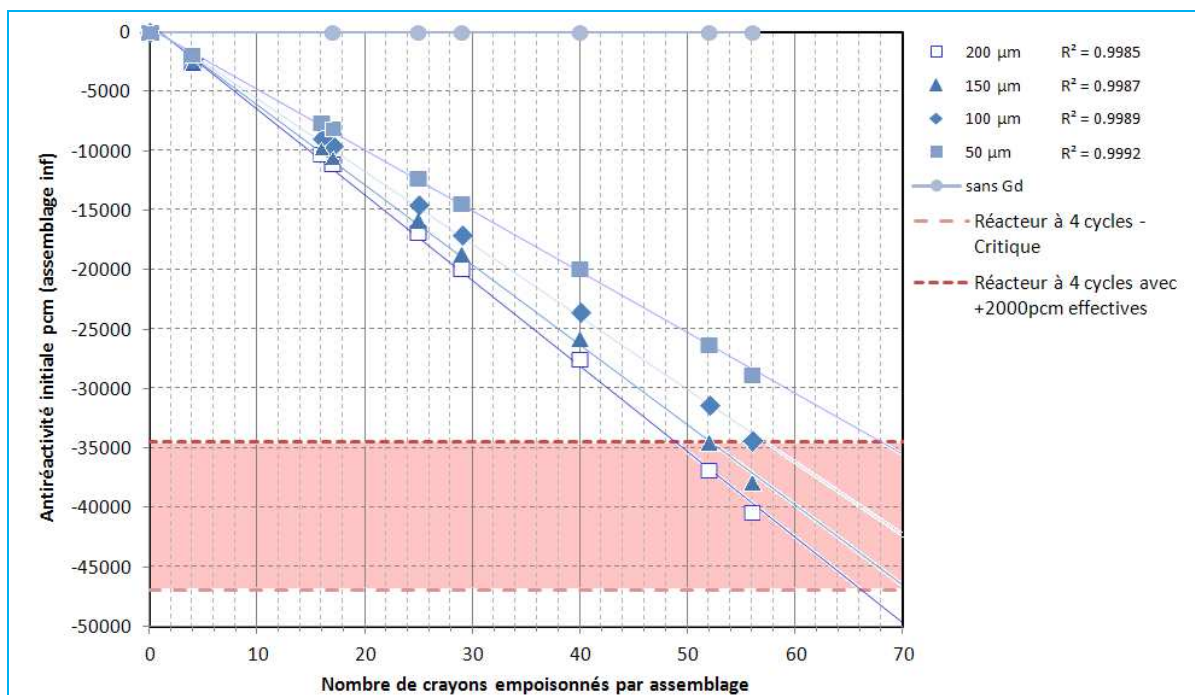


Figure 4.10. Résumé des apports initiaux d'antiréactivité en fonction du nombre de crayons et de l'épaisseur de la couche absorbante. Dans un assemblage idéal l'apport d'antiréactivité doit être de -34500 pcm.

#### 4.2.1.4. Effet de l'Épaisseur de la Couche Neutrophage

L'apport initial d'antiréactivité, à nombre de crayons constant, dépend de l'épaisseur de la couche. Cependant, son effet n'est pas linéaire et décroît rapidement. En effet, une couche de 100 μm apporte, en moyenne, seulement 18% de plus d'antiréactivité qu'une couche de 50 μm ; pour celle de 150 μm seulement 29% de plus, dans les cas 200 μm : +37% pour et +43% pour 250 μm, toujours par rapport à celle de 50 μm. La Figure 4.11, résume cette dépendance pour tous les cas d'étude.

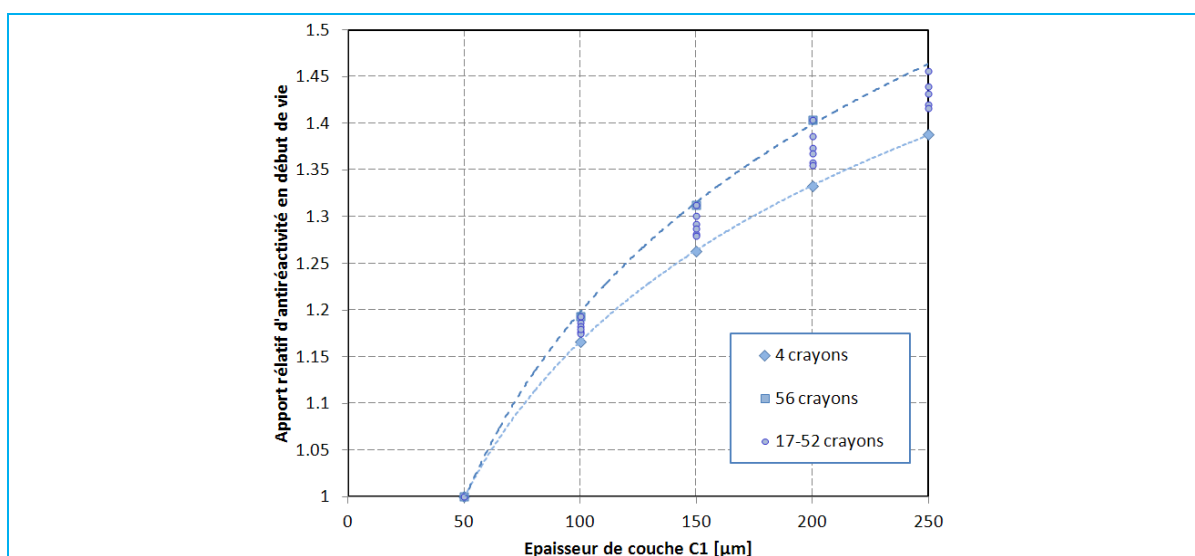


Figure 4.11. Apport relatif d'antiréactivité en fonction de l'épaisseur de la couche neutrophage. L'apport d'une couche de 50 μm est considérée égal à 1 pour chaque type d'assemblage.

.4.2.1.5. Synthèse

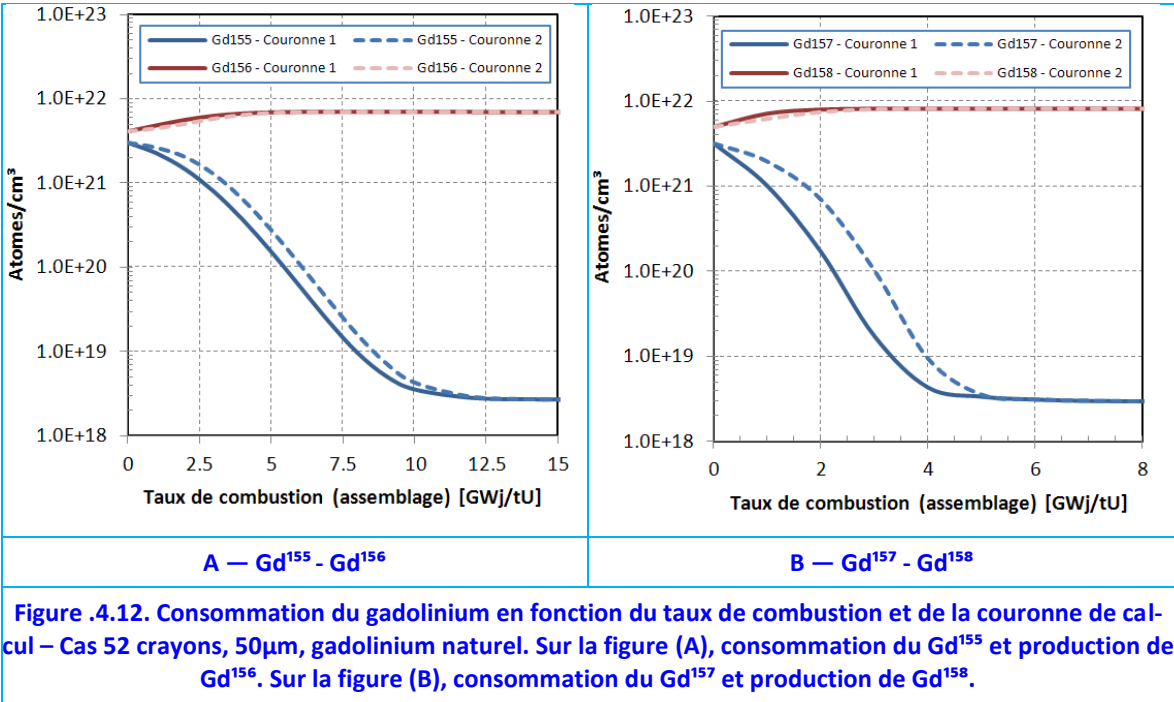
En conclusion, le nombre de crayons avec des couches périphériques de phase C1 nécessaires pour un apport initial d’antiréactivité tel que celui d’un « assemblage idéal » se trouve entre 40 et 56 crayons. D’autre part, les épaisseurs de couche neutrophage plus fines sont plus performantes en ce qui concerne la réactivité initiale. Ceci est d’autant plus vrai si l’on considère les masses de C1 mises en jeu (réduction du terme  $\Pi_M$ , cf. Chapitre 1, §.3.3.2.2).

.4.2.2. Optimisation de la Cinétique de Consommation

Du point de vue de la cinétique de consommation du Gd, trois effets sont facilement identifiables : d’une part que la cinétique de consommation dépend de l’isotope de Gd considéré (effet isotopique), d’autre part, comme il a déjà été dit ci-dessus, l’effet de l’épaisseur de dépôts de C1 (effet d’autoprotection). Enfin un troisième effet, est de considérer la teneur en Gd de la couche neutrophage.

.4.2.2.1. Effet Isotopique

Bien que les quantités initiales de  $Gd^{155}$  et de  $Gd^{157}$  soient presque les mêmes pour le vecteur isotopique naturel (14.8 % et 15.65 % respectivement, cf. tableau 4.1, Chapitre 1), les cinétiques de consommation de chaque isotope ne sont pas égales, Figure .4.12. La raison provient d’une différence dans les sections efficaces microscopiques : 61 000 barns pour le  $Gd^{155}$  et 254 000 barns pour le  $Gd^{157}$  [Chadwick, 2011].



Ceci explique une consommation plus rapide du  $Gd^{157}$ . Ce dernier est épuisé dès 4 GWj/tU, dans le cas d’un assemblage avec 52 crayons dopés, tandis que son homologue  $Gd^{155}$  est encore présent à 10 GWj/tU.

Cette cinétique d’épuisement isotopiquement différente est la responsable d’un changement de la pente du facteur de multiplication. Ce changement augmente la cinétique avec laquelle l’assemblage rejoint la courbe des assemblages standards et permet d’augmenter la réactivité à la fin du cycle, comme montré sur la Figure .4.13.

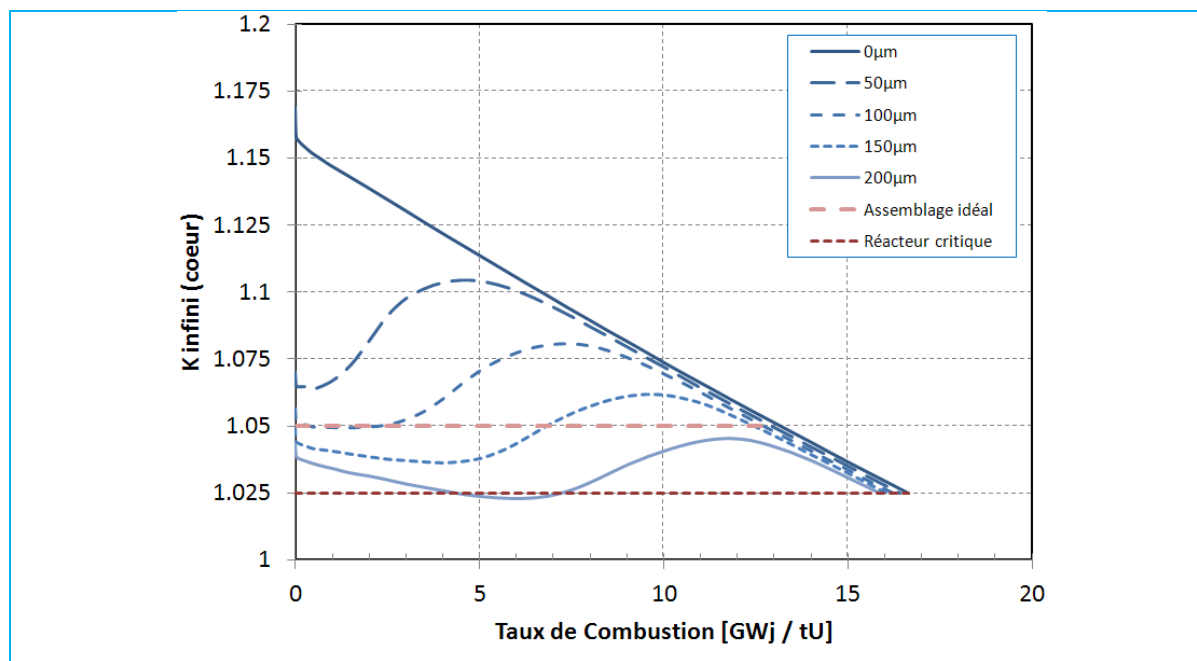


Figure 4.13. Evolution du facteur de multiplication d'un cœur à 4 cycles, employant des assemblages avec 52 crayons avec un enrobage de C1, de plusieurs épaisseurs.

L'effet est d'autant plus clair quand l'apport initial d'antiréactivité est plus fort, Figure 4.14. On peut mieux comprendre les conséquences de la disparition rapide du  $Gd^{157}$  à partir de la Figure 4.15 : dans un premier temps, la perte d'antiréactivité est de -1780 pcm par GWj / tU ; ensuite, quand il ne reste plus que le  $Gd^{155}$ , cette pente change à -4050 pcm par GWj / tU.

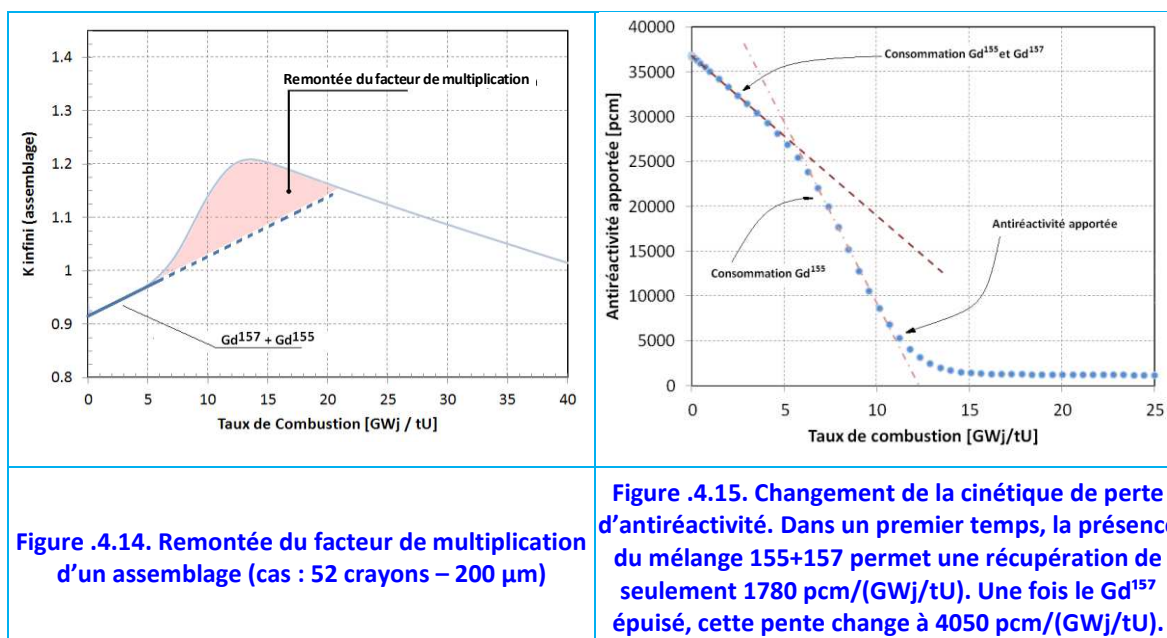


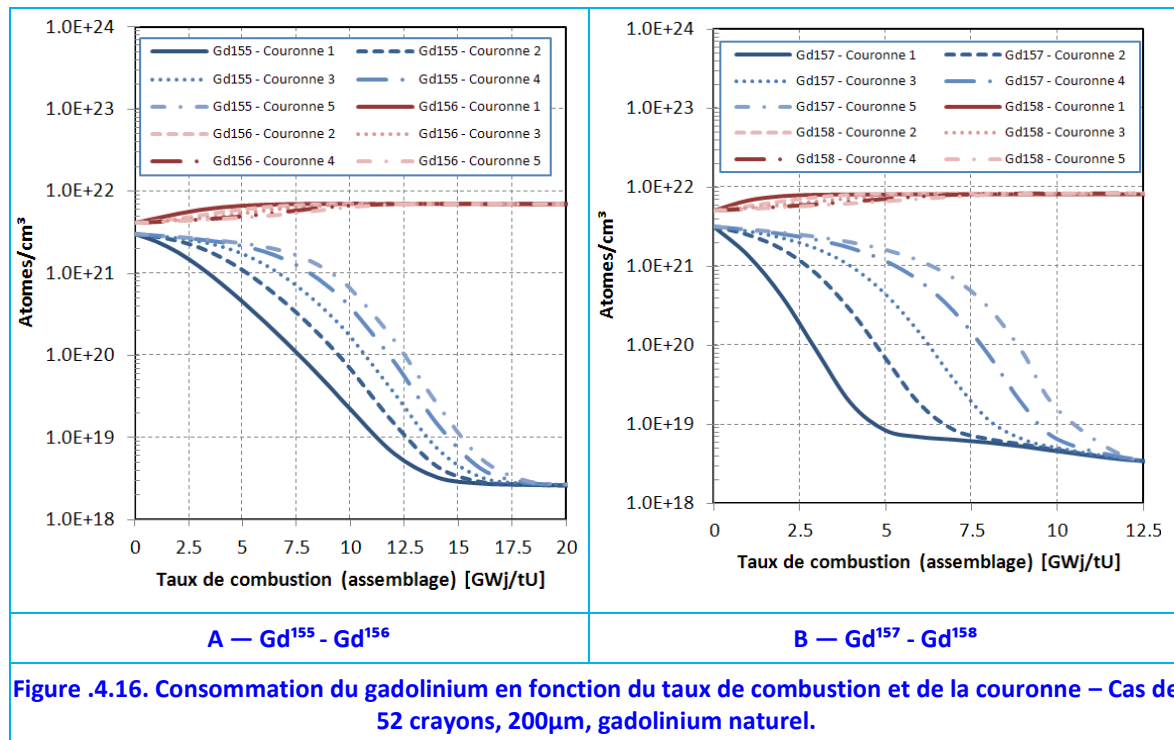
Figure 4.14. Remontée du facteur de multiplication d'un assemblage (cas : 52 crayons – 200 μm)

Figure 4.15. Changement de la cinétique de perte d'antiréactivité. Dans un premier temps, la présence du mélange 155+157 permet une récupération de seulement 1780 pcm/(GWj/tU). Une fois le  $Gd^{157}$  épuisé, cette pente change à 4050 pcm/(GWj/tU).

#### 4.2.2.2. Effet d'Autoprotection

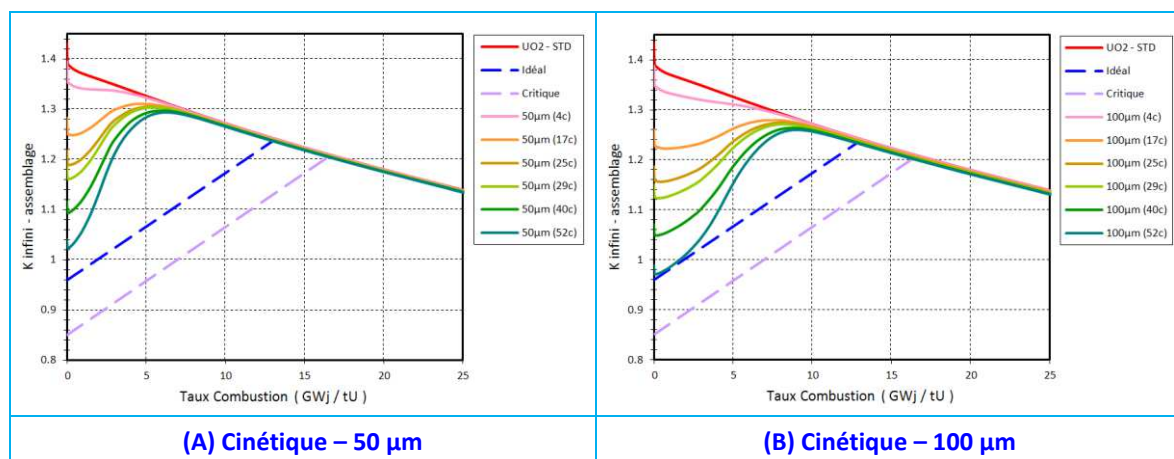
L'épaisseur de la couche de gadolinium a une influence de premier ordre sur la cinétique (cf. §4.2.1.4, page 161). Ceci est logique du fait d'une quantité plus importante de matière absorbante. Néanmoins, il faut noter que pour une même couronne, la consommation du gadolinium est ralentie du fait de la présence d'une sous-couche : il y a une autoprotection neutronique plus forte. A titre d'exemple reprenons le cas « 52 crayons do-

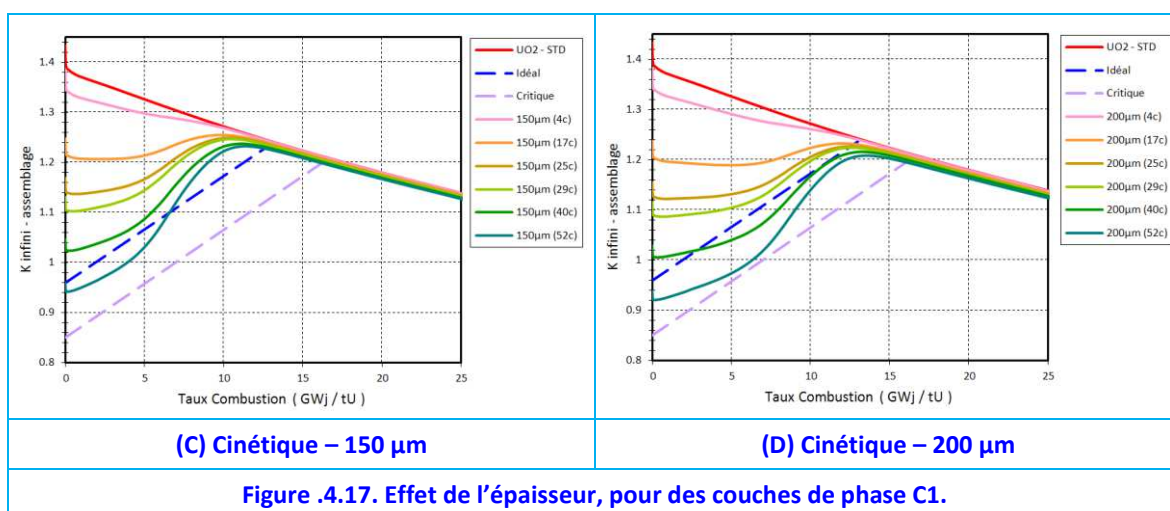
pés ».



Sur la Figure .4.12, le Gd<sup>155</sup> de la première couronne est complètement consommée quand le taux de combustion de 12.5 GWj/tU est atteint. Si maintenant on considère le même assemblage avec des épaisseurs de couche de 200 µm, la même couronne conserve l'isotope 155 jusqu'à 15 GWj/tU (Figure .4.16).

Il est important de noter que la cinétique dépend plus de l'épaisseur de la couche que du nombre de crayons empoisonnés. En effet, les courbes présentées en Figure .4.17 en fonction du nombre de crayons montrent, que pour une même épaisseur de phase riche en gadolinium, le  $K_{infini}$  rejoint la courbe du combustible standard presque au même taux de combustion (par assemblage).



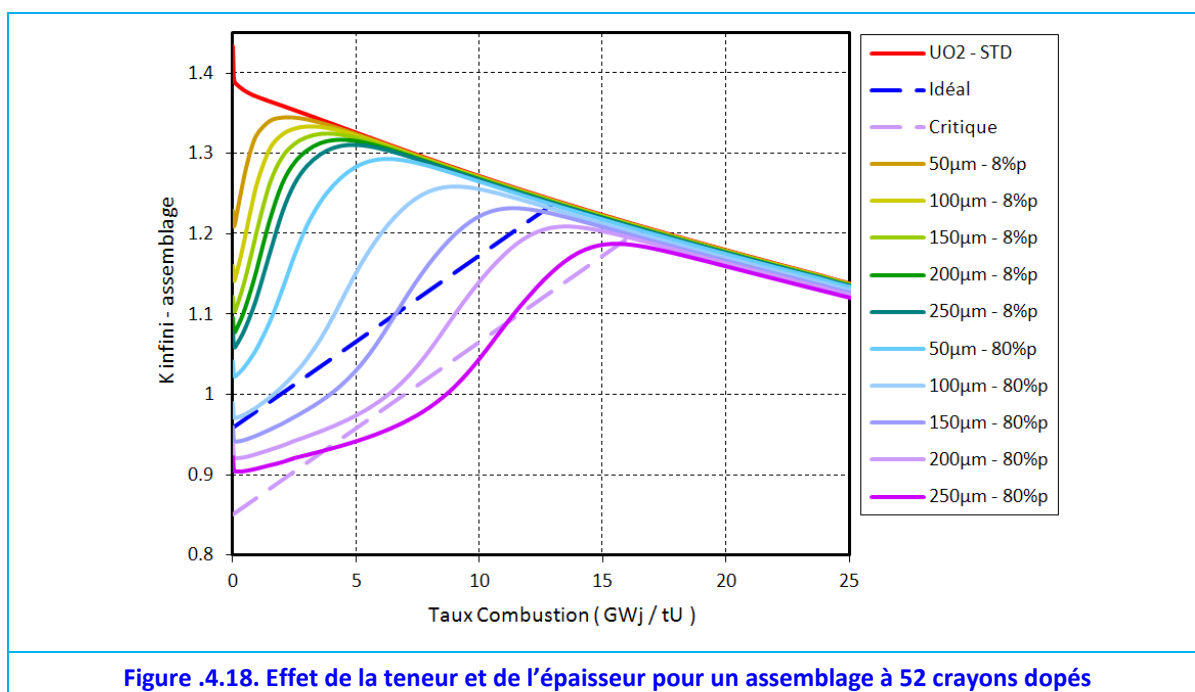


Ainsi, l'épaisseur de la couche est un paramètre très important afin d'optimiser la cinétique de consommation de la phase C1.

#### .4.2.2.3. Effet de la Teneur

La teneur de gadolinium dans la couche neutrophage influe fortement la cinétique de consommation. La Figure .4.18 compare l'évolution du  $K_{\text{infini}}$  pour des assemblages dans lesquels la couche est faite de C1 ou de  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$  (8% $\text{m}$   $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ). Deux conséquences sont observables :

- une diminution de la capacité d'apport d'antiréactivité et,
- une cinétique de consommation plus rapide.



Sur la Figure .4.19 on peut constater que l'antiréactivité apportée en début de vie par une couche neutrophage à 8% $\text{m}$   $\text{Gd}_2\text{O}_3$  est inférieure à celle des couches riches à 80% $\text{m}$   $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

Toutefois, le principal effet de la concentration en Gd se trouve sur la durée de l'effet d'autoprotection. Dans tous les cas avec des faibles teneurs (8% $\text{m}$ ), Figure .4.18, l'effet du Gd est quasi nul vers 5 GWj/tU, tandis que pour la phase C1 (80% $\text{m}$ ) l'apport



d'antiréactivité peut s'étendre jusqu'à 15 GWj/tU. Ceci montre que les faibles teneurs en périphérie de pastille sont des moyens non adaptés pour des cycles longs. Cependant, ils peuvent être adaptés pour des cycles plus courts car ils présentent de très faibles pénalités neutroniques ( $\sim 0.6\%$ ). Ils peuvent aussi être envisagés pour une utilisation en combinaison avec du bore (ou d'autres techniques), mais cette discussion ne fera pas partie de cette thèse.

Finalement, la Figure .4.20 présente l'effet des différentes teneurs en  $Gd_2O_3$  en périphérie de pastille dans un réacteur.

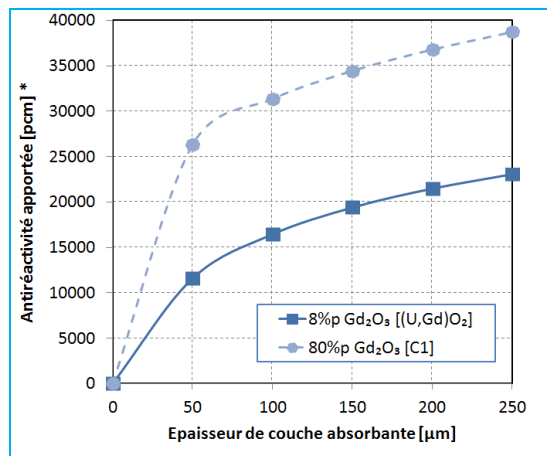


Figure .4.19. Apport initial d'antiréactivité (culé à partir du  $K_{infini}$  de l'assemblage) en fonction de la teneur en gadolinium et de l'épaisseur de la couche périphérique (52 crayons empoisonnés).

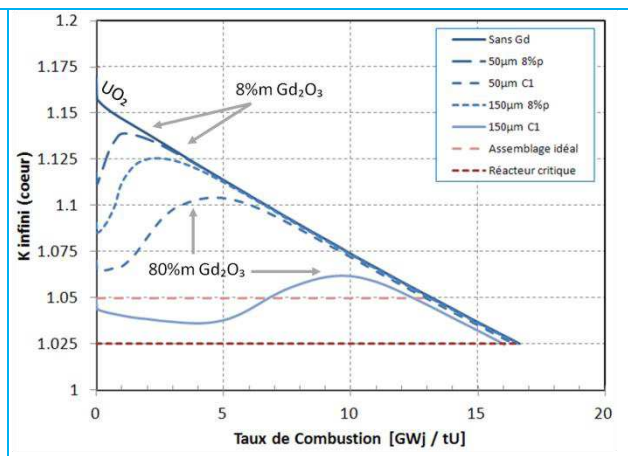


Figure .4.20. Evolution du  $K_{infini}$  cœur, pour une gestion à 4 cycles (52 crayons avec leurs périphéries empoisonnées avec des couches neutrophages de différentes caractéristiques).

### .4.2.3. Synthèse

A la différence des distributions précédentes (pastille homogène et cœur central), la distribution périphérique de la phase C1 permet un apport très important d'antiréactivité en début de vie.

L'effet sur la réactivité est mieux compris en considérant que le Gd est presque un corps noir neutronique. Ainsi, les crayons d' $UO_2$  enrobés par une couche de phase C1 sont protégés des neutrons et ne contribuent pas à entretenir la réaction en chaîne. Ceci est vrai jusqu'à ce que la couche soit complètement consommée. A ce moment, les crayons enrobés et faiblement consommés commencent à apporter leur réactivité qui était jusqu'alors cachée à cause du gadolinium. Ce comportement confère une importance capitale à la teneur en gadolinium, à l'épaisseur d'enrobage et la quantité de crayons enrobés, qui doivent être ajustés pour obtenir le comportement souhaité.

Le comportement souhaité est bien sûr celui d'un « assemblage idéal ». Ainsi, ce type de distribution a fait l'objet de plusieurs études paramétriques qui ont permis d'établir les effets du nombre de crayons, des épaisseurs ou de bien expliquer la remontée du facteur de multiplication dû à la consommation du  $Gd^{157}$ .

Pour les cas considérés, il peut être déduit en interprétant la Figure .4.10 qu'à partir de 48 crayons, il est possible de réduire le facteur de multiplication infini d'un cœur avec une

Tableau .4.3. Masses d' $UO_2$  et de phase C1 par crayon en fonction de l'épaisseur de la couche périphérique absorbante.

Épaisseur Enrobage C1	$UO_2$ Kg/crayon	C1 Kg/crayon
0 μm	2.29	-
50 μm	2.23	0.04
100 μm	2.18	0.09
150 μm	2.12	0.13
200 μm	2.07	0.17

gestion par quart à 1.050 (c'est-à-dire, +2000 pcm effectifs) en employant des enrobages de 200  $\mu\text{m}$  de phase C1 et sans l'utilisation de bore. L'apport peut être plus fort que souhaité. En effet, il a été montré que le réacteur peut devenir sous critique à des taux de combustion de seulement 5 GWj/tU (cf. [Figure .4.9.F](#)).

Le nombre de crayons a une influence de premier ordre sur l'antiréactivité initiale, l'épaisseur de la couche de phase C1 peut être avantageusement ajustée pour contrôler au mieux l'évolution de la réactivité du réacteur et de s'approcher d'une évolution optimale. La quantité de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ajoutée par crayon est faible, ce qui réduit les pénalités sur la quantité d'énergie à extraire, [Tableau .4.3](#).

Pourtant, un point faible demeure, la remontée du facteur de multiplication. La section suivante s'attache à résoudre cet inconvénient.

### .4.3. Etudes des Vecteurs Isotopiques

Le gadolinium présent dans un matériau C1 peut être du gadolinium naturel, mais aussi, il peut s'agir de gadolinium dont la composition isotopique est modifiée dans son rapport  $\text{Gd}^{155}/\text{Gd}_{\text{total}}$  et/ou dans son rapport  $\text{Gd}^{157}/\text{Gd}_{\text{total}}$ , en particulier avec une teneur en  $\text{Gd}^{155}$  et/ou  $\text{Gd}^{157}$  accrue comparativement au gadolinium naturel.

Actuellement, les progrès réalisés sur la séparation isotopique du gadolinium nous autorisent à envisager des poisons à isotopie maîtrisée [\[Lemaire, 2011\]](#). Une des voies d'obtention serait via le procédé de séparation SILVA, acronyme de « Séparation Isotopique par Laser sur Vapeur Atomique » [\[Doizi, 1996\]](#).

#### .4.3.1. Motivation

Il a été montré ([§.4.2.2.1](#)) que l'isotope  $\text{Gd}^{157}$  se consomme plus vite que le  $\text{Gd}^{155}$ , ceci est à l'origine d'une remontée du facteur de multiplication ([Figure .4.14](#)).

Est-il possible de corriger cela en employant un vecteur isotopique différent ? Cette section a pour but d'évaluer cette possibilité.

#### .4.3.2. Calculs

Au vu du nombre élevé de combinaisons possibles, cette étude (toujours réalisée avec APOLLO 2.8) se limitera à quatre vecteurs isotopiques :

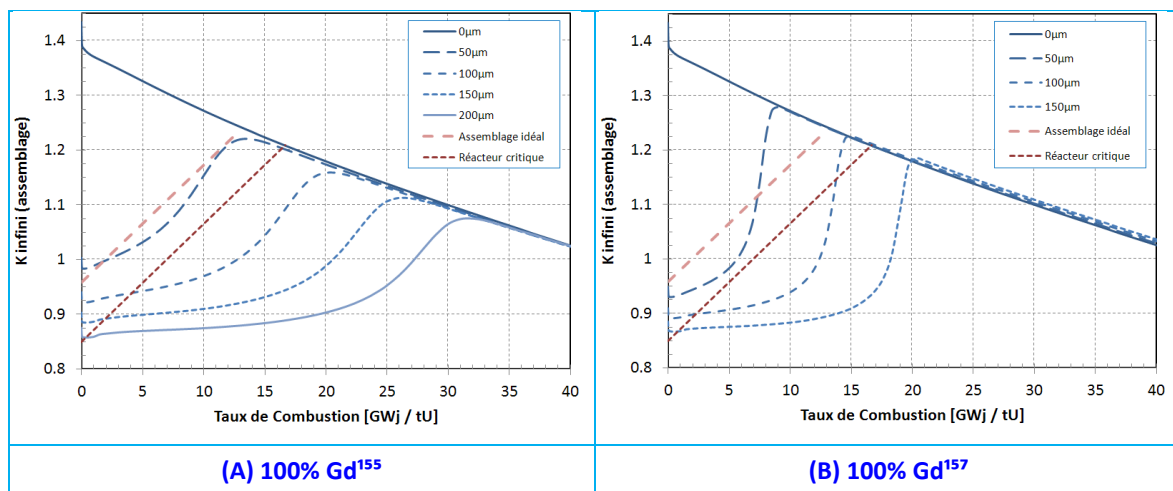
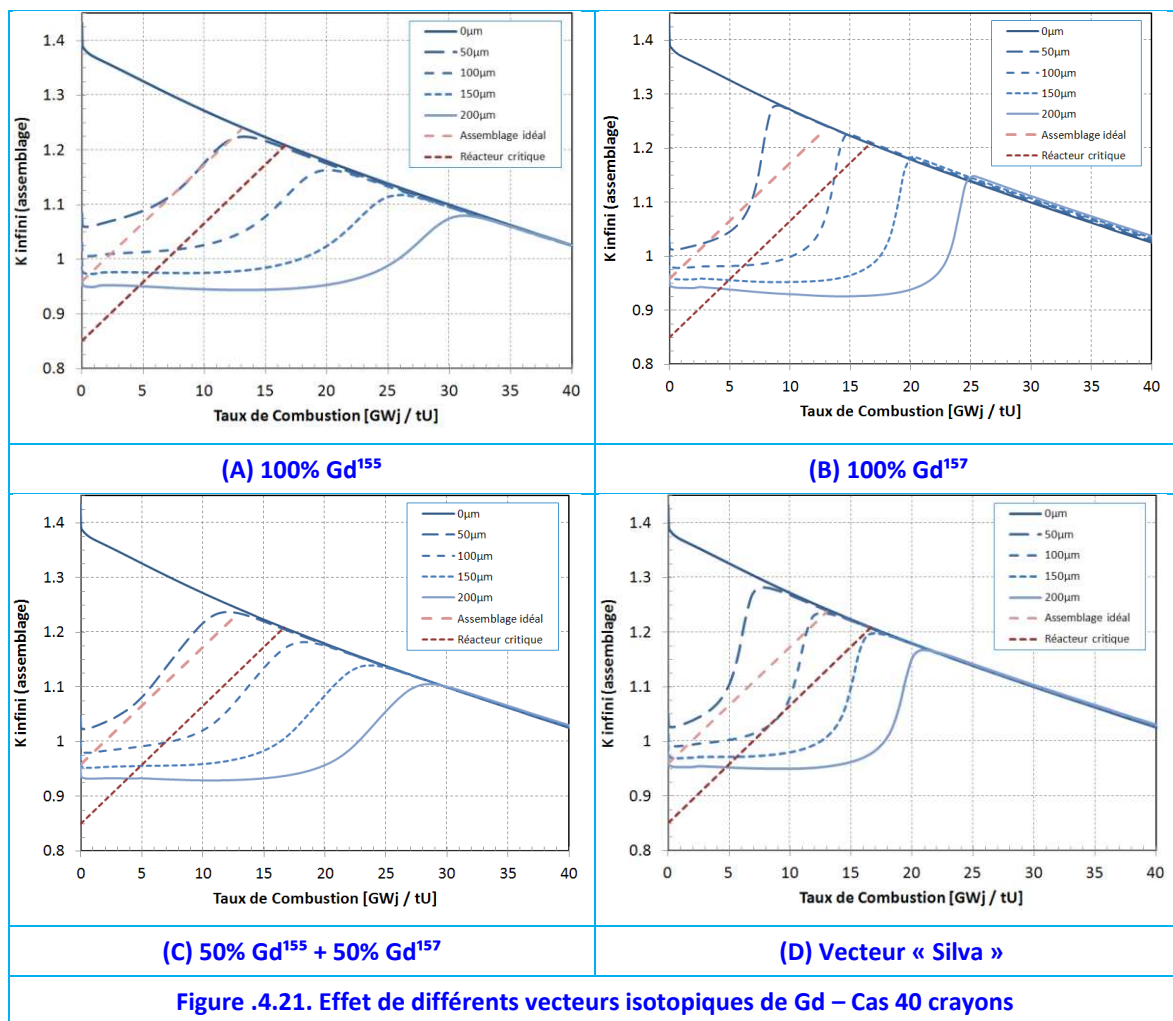
- 100 %  $\text{Gd}^{155}$ ,
- 50 %  $\text{Gd}^{155}$  + 50 %  $\text{Gd}^{157}$ ,
- 100%  $\text{Gd}^{157}$  et
- Vecteur SILVA, vecteur isotopique proposé pour d'autres projets au CEA, les abondances relatives sont présentées dans le [Tableau .4.4](#).

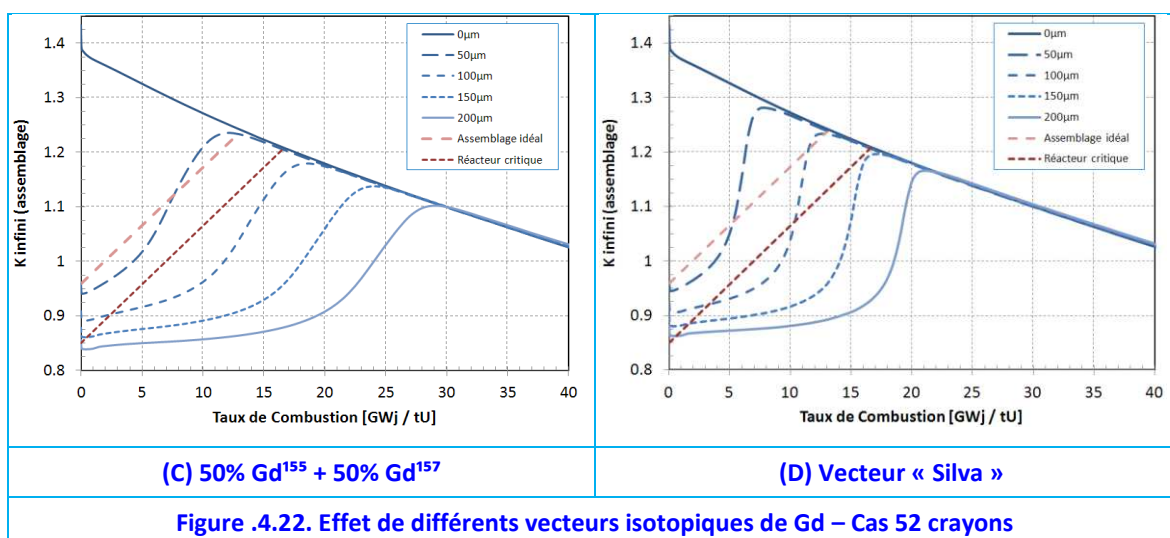
**Tableau .4.4. Vecteur SILVA, abondances relatives**

$\text{Gd}^{152}$	$\text{Gd}^{154}$	$\text{Gd}^{155}$	$\text{Gd}^{156}$	$\text{Gd}^{157}$	$\text{Gd}^{158}$	$\text{Gd}^{160}$
0.1%	0.6%	4.2%	7.5%	<b>72.1%</b>	9.2%	6.3%

#### .4.3.3. Résultats

Les résultats plus intéressants sont reportés sur la [Figure .4.21](#) pour l'assemblage à 40 crayons enrobés et sur la [Figure .4.22](#) pour le cas de 52 crayons.

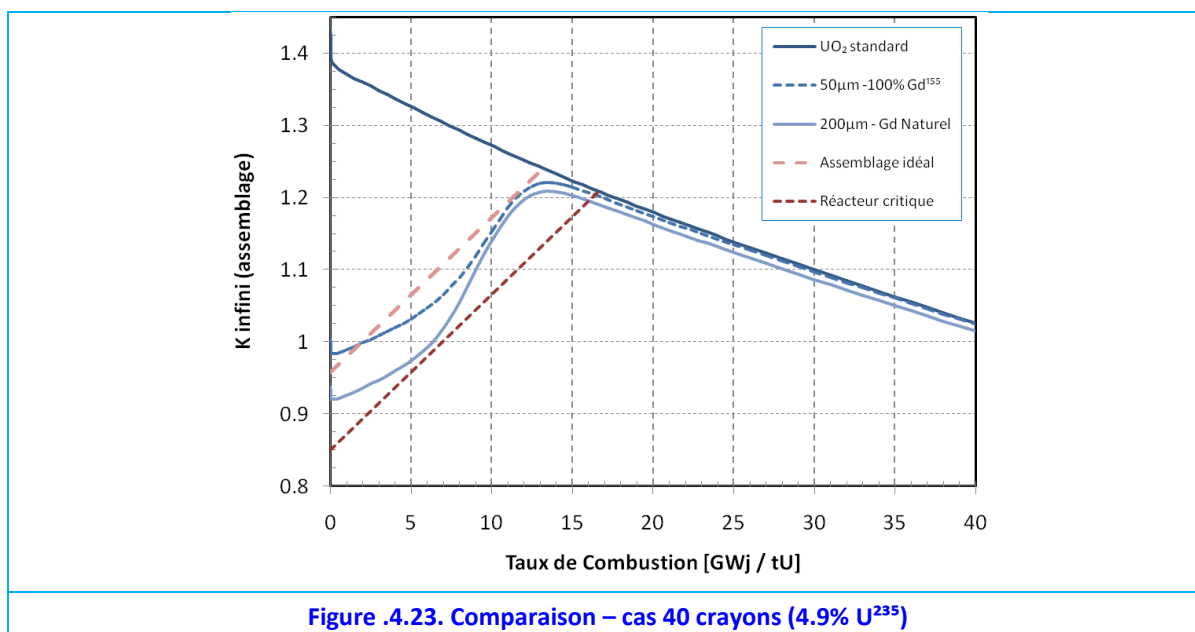




#### .4.3.4. Discussions

La comparaison des figures (A), (B) et (C) sur la Figure .4.21 ou bien sur la Figure .4.22, permet de mettre plus clairement en évidence l'effet du Gd<sup>157</sup>. Bien que sa présence permette de réduire le  $K_{infini}$  un peu plus en début de vie, il se consomme plus rapidement, en induisant une remontée importante du  $K_{infini}$  dans le tiers final du cycle. En outre, le vecteur proposé SILVA, n'est pas adapté pour ce type de combustible du fait de sa forte concentration en Gd<sup>157</sup> (Tableau .4.4).

Il ressort que l'utilisation des vecteurs plus riches en Gd<sup>155</sup> améliore les courbes d'évolution du  $K_{infini}$ , car elles s'approchent mieux du comportement d'un crayon idéal selon nos définitions en supprimant la surmontée du  $K_{infini}$  dans le tiers final du cycle. Ainsi les vecteurs centrés sur le Gd<sup>155</sup> sont à retenir pour ce type de concept.



Non seulement l'augmentation de la teneur en Gd<sup>155</sup> permet de réduire l'épaisseur du dépôt périphérique de phase C1 d'un facteur compris entre 3 et 4 (à titre d'exemple, voir la Figure .4.23) mais encore, l'utilisation de gadolinium isotopiquement enrichi permet de réduire les pénalités sur la longueur de cycle. L'évolution du  $K_{infini}$  pour un cœur à 4 cycles, obtenue d'après l'équation 3.1 (Chapitre 1, §.3.3.1.2) et le code CICLO (cf. Annexe A1), est

montrée en Figure .4.24, pour : (A) un cœur comportant uniquement des assemblages dont 40/265 crayons sont enrobés par une couche périphérique de phase C1, avec trois vecteurs isotopiques de Gd différents et (B) si les assemblages ont 52/265 crayons enrobés.

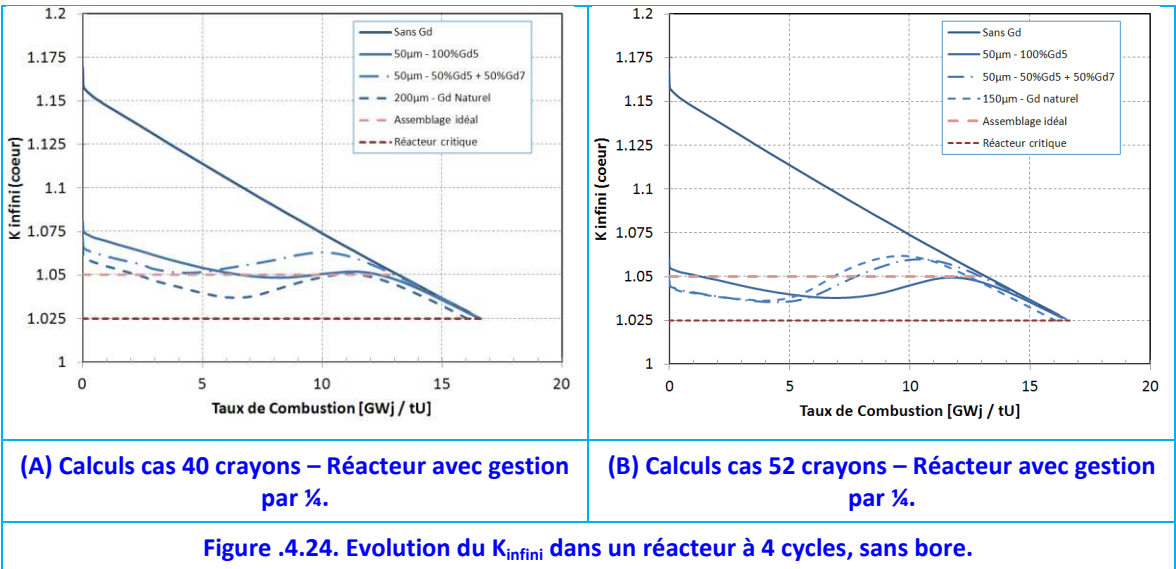


Figure .4.24. Evolution du  $K_{\text{infini}}$  dans un réacteur à 4 cycles, sans bore.

A partir de ce type de calcul il est possible d’estimer la longueur des cycles et de quantifier les pénalités (Tableau .4.5 et Tableau .4.6). Ainsi, il s’avère, dans les cas ci-décrits, que l’utilisation de gadolinium naturel dans la phase C1 présente une pénalité neutronique de 3.6%. Cette pénalité peut être réduite à seulement 0.1-0.2% en employant une phase C1 d’isotopie modifiée avec un mélange 50/50 de  $\text{Gd}^{155}/\text{Gd}^{157}$ . Toutefois, la réactivité (effective) du cœur en début de vie s’approche beaucoup de notre idéal : 3 160 pcm contre 14 460 pcm pour le même réacteur sans présence de Gd.

Tableau .4.5. Résumé des principales caractéristiques d’un cycle (Cas 40 crayons, sans bore)

Cas 40 crayons enrobés	$K_{\text{infini}}$ Max	$\rho_{\text{infini}}$ Max [pcm]	$\rho_{\text{effective}}$ Max [pcm]	Longueur [GWj/tU]	Pénalité neutronique, $\Pi_L$ [%]
Sans Gd	1.169	14460	11960	16.65	0.0%
50µm - 100%Gd <sup>5</sup>	1.081	7470	4970	16.50	0.9%
50µm - 50%Gd <sup>5</sup> + 50%Gd <sup>7</sup>	1.071	6665	4165	16.63	0.1%
200µm - Gd Naturel	1.066	6200	3700	16.06	3.6%

Tableau .4.6. Résumé des principales caractéristiques d’un cycle (Cas 52 crayons, sans bore)

Cas 52 crayons enrobés	$K_{\text{infini}}$ Max	$\rho_{\text{infini}}$ Max [pcm]	$\rho_{\text{effective}}$ Max [pcm]	Longueur [GWj/tU]	Pénalité neutronique, $\Pi_L$ [%]
Sans Gd	1.169	14460	11960	16.65	0.0%
50µm - 100% Gd <sup>155</sup>	1.060	5696	3196	16.53	0.7%
50µm - 50% Gd <sup>155</sup> + 50% Gd <sup>157</sup>	1.060	5660	3160	16.62	0.2%
150µm - Gd Naturel	1.062	5820	3320	16.05	3.6%

Au-delà d’une réduction des pénalités résiduelles, l’enrichissement en  $\text{Gd}^{155}$  permet de réduire fortement la quantité de poison employée et donc d’augmenter les quantités d’ $\text{UO}_2$  dans l’assemblage, le



Tableau .4.7 résume ce sujet :

**Tableau .4.7. Masses d'UO<sub>2</sub> et de C1 et quantité d'UO<sub>2</sub> retiré par assemblage en fonction des cas d'étude.**

Cas considéré	UO <sub>2</sub> [kg/assemblage]	C1 [kg/assemblage]	Perte d'UO <sub>2</sub> dans l'assemblage, $\Pi_M$ [%]
Sans Gd (UO <sub>2</sub> standard)	606.2	0.0	0%
40 crayons - 50 $\mu$ m - 100% Gd <sup>155</sup>	604.0	1.7	0.37%
40 crayons - 50 $\mu$ m - 50% Gd <sup>155</sup> + 50% Gd <sup>157</sup>	604.0	1.7	0.37%
40 crayons - 200 $\mu$ m - Gd Naturel	597.4	6.8	1.45%
52 crayons - 50 $\mu$ m - 100% Gd <sup>155</sup>	603.3	2.2	0.48%
52 crayons - 50 $\mu$ m - 50% Gd <sup>155</sup> + 50% Gd <sup>157</sup>	603.3	2.2	0.48%
52 crayons - 150 $\mu$ m - Gd Naturel	597.6	6.6	1.43%

Les pénalités combinées, c'est-à-dire les pénalités totales (neutronique et quantité de matières mise en jeu, cf. Chapitre 1, §.3.3.2.2.) pour les six cas retenus sont présentées sur le Tableau .4.8.

**Tableau .4.8. Pénalités totales.**

Cas considéré			Pénalité totale, $\Pi_T$ [%]	JEPP*
Sans Gd (UO <sub>2</sub> standard)			0.0%	0
40 crayons	50 $\mu$ m	100% Gd <sup>155</sup>	1.3%	7
40 crayons	50 $\mu$ m	50% Gd <sup>155</sup> + 50% Gd <sup>157</sup>	0.5%	3
40 crayons	200 $\mu$ m	Gd Naturel	5.0%	27
52 crayons	50 $\mu$ m	100% Gd <sup>155</sup>	1.2%	7
52 crayons	50 $\mu$ m	50% Gd <sup>155</sup> + 50% Gd <sup>157</sup>	0.7%	4
52 crayons	200 $\mu$ m	Gd Naturel	5.0%	27

\*Jours Equivalent à Plein Puissance de pénalité pour un cycle de 18 mois. La définition des pénalités est donnée en Chapitre 1, §.3.3.2.2.

### .4.3.5. Synthèse

Finalement, l'utilisation d'un gadolinium enrichi, notamment en Gd<sup>155</sup>, présente trois avantages importants par rapport au gadolinium naturel :

- Réduction de l'épaisseur de la couche neutrophage d'environ 60-75% (Figure .4.23),
- Réduction de la remontée du  $K_{infini}$  grâce au Gd<sup>157</sup> (comparer sur Figure .4.21, les cas A et B)
- Réduction des pénalités totales (5%) à environ 0.5-1.3% (Tableau .4.8).

Le vecteur SILVA, proposé pour d'autres projets, n'est pas adapté pour ce concept car il comporte une abondance importante de Gd<sup>157</sup> au détriment de Gd<sup>155</sup>, ce qui provoque une remontée rapide du  $K_{infini}$  pendant le dernier tiers du cycle.

Les concepts à 40 ou 52 crayons avec des vecteurs isotopiques riches en Gd<sup>155</sup> sont plus performants que les autres. En particulier, pour des assemblages à 52 crayons, le vecteur 50/50 Gd<sup>155</sup>-Gd<sup>157</sup> présente le moins de pénalités, 0.7%, et la réactivité maximale la plus faible : 3160 pcm<sub>effectives</sub> (cf. Tableau .4.6).

#### .4.4. Conclusions

Dans le but de démontrer l'utilité de la phase C1 comme poison consommable, des calculs avec le code APOLLO 2.8 ont été réalisés.

Comme attendu, des pastilles homogènes en C1 ne sont pas envisageables en qualité de poison consommable, dû à son comportement équivalent à une barre de contrôle (§.4.1.1). Ainsi, deux distributions hétérogènes ont été étudiées : la distribution « centrale » et « périphérique » (§.4.1.2 et §.4.1.3).

La première, présente un faible compromis entre apport d'antiréactivité et pénalités neutroniques. La dernière, par contre, permet un apport très important d'antiréactivité en début de vie avec des pénalités d'environ 5%. Ce type de distribution hétérogène permet de s'approcher de l'évolution d'un assemblage idéal. Ainsi, elle a fait l'objet de plusieurs études paramétriques qui ont permis de mieux comprendre son effet sur la réactivité :

- Le nombre de crayons a une influence de premier ordre sur l'antiréactivité initiale (§.4.2.1.3),
- L'épaisseur de la couche de phase C1 peut être ajustée pour contrôler l'évolution de la réactivité et pour s'approcher d'une évolution optimale (§.4.2.1.4). La quantité de  $Gd_2O_3$  ajoutée par crayon est faible, ceci permet de réduire les pénalités sur le terme  $\Pi_M$ ,
- La teneur a un effet sur la cinétique de consommation (§.4.2.2.3),
- Le vecteur isotopique du gadolinium modifie la pente de la courbe d'évolution du  $K_{infini}$  et réduit les pénalités neutroniques. Notamment, l'utilisation d'un gadolinium enrichi en  $Gd^{155}$  réduit l'épaisseur de la couche neutrophage et permet d'éviter la remontée du  $K_{infini}$  dans le dernier tiers du cycle (§.4.3).
- Pour un contrôle similaire à celui des solutions solides, l'utilisation de la phase C1 avec un vecteur isotopique maîtrisé permet de réduire la pénalité de 25 à 4 JEPP (-84%) (§.4.3.4).

Ainsi, il a été établi que les concepts à 40 ou 52 crayons enrobés avec 50  $\mu m$  de phase C1, avec des vecteurs isotopiques riches en  $Gd^{155}$  sont plus performants que les autres en s'approchant le plus du concept idéal, tel que définit au §.3.3.3, page 148.

Cette étude neutronique a abouti à un concept performant de pastille hétérogène d' $UO_2$  avec une couche périphérique de phase C1 riche en gadolinium de quelques microns d'épaisseur. L'apport d'antiréactivité est important et les pénalités sont relativement faibles. Le concept proposé démontre l'utilité de la phase C1 pour la réduction, voire la suppression, du bore dans les REP.

## .5. Résumé du Chapitre 3

La physique des réacteurs permet de comprendre le comportement d'un réacteur nucléaire. Ce comportement est en partie expliqué par l'équation du transport de Boltzmann (§.1.4) ; laquelle peut prendre plusieurs formes mathématiques. Afin de pouvoir résoudre la distribution de la population des neutrons dans un système, plusieurs simplifications doivent être faites (§.2.1). Ces simplifications et discrétisations permettent d'arriver au formalisme des probabilités de collision.

Le système mathématique étant très compliqué, il doit être résolu à l'aide de codes numériques, par exemple APOLLO 2.8. Ce code, peut être utilisé pour étudier le comportement des solutions solides de (U,Gd)O<sub>2</sub> dans un réacteur (§.2.2 et §.3.3.4). Il a été vu que l'excès de réactivité est si important en début de cycle que l'utilisation simultanée de gadolinium et de bore est nécessaire (§.3.3.4).

Cependant, le but du chapitre est d'évaluer l'utilité de la phase C1, très riche en gadolinium.

La forte teneur de la phase C1, équivalente à une solution solide à 80%*m* Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, empêche son utilisation sous forme de pastilles homogènes (§.4.1.1). Ainsi, une distribution hétérogène au niveau de la pastille est nécessaire. Suite à une étude systématique, il a été montré qu'une distribution périphérique permet un apport d'antiréactivité très fort en début de cycle (§.4.1.3). La cinétique de consommation peut être améliorée en employant un gadolinium isotopiquement enrichi en Gd<sup>155</sup> (§.4.3).

Finalement, le Tableau .5.1 compare les performances de quelques assemblages avec des distributions hétérogènes à celle d'un système équivalent employant des pastilles homogènes. Toutefois, il s'avère que les performances des pastilles employant du gadolinium naturel sont comparables à celles qui pourraient être attendues pour des combustibles avec des pastilles homogènes avec des teneurs d'entre 4 et 6%*m* Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des enrichissements en U<sup>235</sup> de 4.9% (dans la pratique ces pastilles sont détimbrées à 2.5% U<sup>235</sup> ce qui augmente les pénalités). L'utilisation d'un gadolinium à isotopie maîtrisée permet d'obtenir un gain considérable sur les solutions proposées.

**Tableau .5.1. Comparaison entre les solutions solides et la phase C1 en tant que poison consommable.**

Cas			ρ <sub>effective</sub> Max [pcm]	Longueur cycle [GWj/tU]	Pénalités			JEPP*
					Π <sub>L</sub> [%]	Π <sub>M</sub> [%]	Π <sub>T</sub> [%]	
40 crayons	6% <i>m</i> Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd Naturel	3750	16.03	3.70%	0.90%	4.60%	25
40 crayons	200 μm C1	Gd Naturel	3700	16.06	3.60%	1.45%	5.00%	27
52 crayons	50 μm C1	50/50	3160	16.62	0.20%	0.48%	0.70%	4

\*Jours Equivalent Plein Puissance de pénalité pour un cycle de 18 mois. La définition des pénalités est donnée en Chapitre 1, §.3.3.2.2.

Ce chapitre montre ainsi l'utilité de la phase C1, découverte au Chapitre 2 : il est possible, en ajustant le nombre de crayons, la proportion de poison consommable des pastilles les constituant, et le vecteur isotopique du gadolinium, de concevoir des assemblages de combustible nucléaire permettant d'approcher le comportement d'un réacteur « idéal », autrement dit d'apporter une antiréactivité de manière optimale au long du cycle du réacteur. En particulier, elle permet de réduire l'usage de bore dissout dans le circuit primaire de réfrigération du réacteur et/ou dissout dans le modérateur. De cette façon, la phase C1 permet de pallier les inconvénients, discutés lors du Chapitre 1, induits par le recours à des quantités importantes de bore, notamment de réduire les problèmes de corrosion, radioactivation, de production de tritium et de risque d'accident de réactivité.

De cette façon, nous venons de montrer, de manière théorique, qu'il était possible d'utiliser des pastilles avec une distribution de C1 optimisée pour l'apport maîtrisé d'antiréactivité.

D'un point de vue pratique, avant d'envisager un quelconque déploiement industriel, il est indispensable de s'assurer que ce type de pastille est fabricable au moins à l'échelle du laboratoire, et qu'il ne présente pas de caractéristiques rédhibitoires pour son utilisation en réacteur. C'est ce que nous allons discuter dans le [Chapitre suivant](#).

## 6. Références du Chapitre 3

- Areva Group. (2009). The Path of Greatest Certainty (brochure).
- Asou, & Porta, J. (1993). Etude paramétrique de Gadolinium en réseau REP avec combustible Uranium et Plutonium [rapport interne CEA] (No. NT DER/SIS 92-1025).
- Beckurts, K. H., & Wirtz, K. (1964). Neutron physics. Springer.
- Blaise, P., & Dos Santos, N. (2011). Interpretation Of Gedeon1 Experiment In Melusine For The Validation Of Gadolinium Depletion Calculation Using The APOLLO2.8/CEA2005V4.1 Code Package. The Second International Conference on Physics and Technology of Reactors and Applications, Fez, Morocco (PHYTRA 2), 11.
- Cacuci, D. G. (2010). Handbook of Nuclear Engineering. Springer.
- Chadwick, M. B., & Herman, M. (2011). ENDF/B-VII.1 Nuclear Data for Science and Technology: Cross Sections, Covariances, Fission Product Yields and Decay Data. Nuclear Data Sheets, 112(12), 2887–2996.
- Charquet, D., Mardon, J. P., & Sevenat, J. (1997, janvier 31). [Patent] Tube pour Assemblage de Combustible Nucleaire et Procédé de Fabrication d'un tel Tube - FR 2737335 (A1). France.
- Chen, Q., Wu, H., & Cao, L. (2008). Auto MOC—A 2D neutron transport code for arbitrary geometry based on the method of characteristics and customization of AutoCAD. Nuclear Engineering and Design, 238(10), 2828–2833.
- Coste-Delclaux, M. (2006). Modélisation du phénomène d'autoprotection dans le code de transport multigroupe APOLLO2 (PhD Thesis). CNAM, France.
- Delorme, R., Valot, C., Fayette, L., & Pujol, X. (2012). Study Of Fission Gas Behaviour And Fuel restructuring In Irradiated (U,Gd)O<sub>2</sub> Fuel. Proceeding of TopFuel 2012, Manchester, United Kingdom.
- Doizi, D. (1996). Séparation isotopique par laser (Vol. 4, p. 547–556). EDP Sciences.
- Duderstadt, J., & Hamilton, L. (1976). Nuclear Reactor Analysis. New York: Wiley.
- Garner, G. L., Mensah, I. Q., & Mardon, J. P. (2006). Performance of alloy M5 cladding and structure at burnups at beyond the current licensing limit in U.S. reactors. TopFuel 2006 - Salamanca, Spain, European Nuclear Society (ENS), Technical Session, 173–177.
- Hfaiedh, N. (2006). Nouvelle méthodologie de calcul de l'absorption résonnante (PhD Thesis). Université Strasbourg I, France.
- Hfaiedh, N., & Santamarina, A. (2005). Determination of the optimized SHEM mesh for neutron transport Calculations. American Nuclear Society Topical Meeting in Mathematics & Computations, 24.
- Jégu, J. (1996). Méthodes de calcul neutronique de coeur. Techniques de l'Ingénieur, Génie nucléaire, B 3 070.
- Kim, K.-T. (2013). Evolutionary developments of advanced PWR nuclear fuels and cladding materials. Nuclear Engineering and Design, 263, 59–69.
- Lamarsh, J. R. (1975). Introduction to nuclear engineering. Addison-Wesley Pub. Co.
- Lemaire, P. (2011). Analyse des Procédés d'Enrichissement du Gadolinium [rapport interne CEA] (No. DEN/MAR/DTEC/DIR DO 05). CEA.
- Perruchot-Triboulet, S. (1996). Validation And Extensions Of The Self-Shielding Module Of The Multigroup Transport Code Apollo2 (PhD Thesis). Université Aix-Marseille I, France.
- Pieck, D., Delorme, R., & Politello, J. (2013). Fission Products Profiles Measurements and Calculus in Gadolinium Doped Nuclear Fuel. Transactions of the American Nuclear Society - 2013 Annual Meeting, Atlanta, Georgia, US, Advanced Modeling and Simulation in Reactor Physics—I, 108(1), 789–791.
- Sanchez, R., & Zmijarevic, I. (2010). APOLLO year 2010. Nucl Eng Tech, 42(5).
- Santamarina, A., Bernard, D., Blaise, P., Coste, M., Courcelle, A., Huynh, T. D., Jouanne, C., et al. (2009). The JEFF-3.1.1 Nuclear Data Library, JEFF Report 22, Validation Results from JEF-2.2 to JEFF-3.1.1. OECD/NEA, (NEA No. 6807).
- Stamm'ler, R. J. J., & Abbate, M. J. (1983). Methods of Steady State Reactor Physics in Nuclear Design. Academic Press.

## Sommaire du Chapitre 4

<b>CHAPITRE 4 – MISE EN ŒUVRE .....</b>	<b>176</b>
.1. ETUDES DE FABRICABILITE.....	176
.1.1. <i>L'Interface C1 - UO<sub>2</sub></i> .....	176
.1.1.1. Motivation.....	176
.1.1.2. Méthode Expérimentale.....	177
.1.1.3. Résultats.....	177
.1.1.3.1. Test 4h.....	177
.1.1.3.2. Test 8h.....	178
.1.1.3.3. Test 30h.....	179
.1.1.4. Discussions.....	180
.1.1.5. Synthèse.....	181
.1.2. <i>Fabrication d'une Pastille Hétérogène</i> .....	181
.1.2.1. Méthode Expérimentale.....	181
.1.2.1.1. Préparation des barbotines.....	182
.1.2.1.2. Dépôt des poudres sur les pastilles.....	183
.1.2.1.3. Traitement thermique.....	184
.1.2.2. Résultats et Discussions.....	185
.1.2.2.1. Dépôts sur pastilles frittées.....	185
.1.2.2.2. Dépôts sur pastilles crues.....	187
.1.2.2.3. Etude des fabrications avec la barbotine C1.....	188
.1.2.2.4. Etude des fabrications avec la barbotine U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> + Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80%p).....	191
.1.2.2.5. Essais avec des Couches Plus Epaissees.....	193
.1.2.2.6. Dilatométrie du Frittage Réactif des Poudres d'U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	194
.1.3. <i>Synthèse</i> .....	198
.2. EVALUATION DU FONCTIONNEMENT EN REACTEUR.....	198
.2.1. <i>Etudes Thermique</i> .....	199
.2.1.1. Motivation.....	199
.2.1.2. Détermination de la Conductivité Thermique de la Phase C1.....	199
.2.1.2.1. Mesure de la Diffusivité Thermique.....	200
.2.1.2.2. Estimation de la Capacité Calorifique.....	200
.2.1.2.3. Estimation de la Variation de la Densité en Fonction de la Température.....	201
.2.1.2.4. Calcul de la Conductivité Thermique de C1.....	202
.2.1.3. Calculs Thermiques.....	202
.2.1.3.1. Distribution des Puissances dans les Assemblages.....	203
.2.1.3.2. Distribution des Puissances dans les Assemblages en Début de Vie.....	203
.2.1.3.3. Distribution de puissance dans les pastilles.....	206
.2.1.3.4. Calcul du Profil de Température.....	209
.2.1.3.5. Températures au Centre de la Pastille.....	211
.2.1.4. Synthèse.....	213
.2.2. <i>Etude du Coefficient de Réalimentation de Puissance du Réacteur</i> .....	213
.2.2.1. Motivations.....	213
.2.2.2. Résultats.....	214
.2.2.3. Synthèse.....	214
.3. CONCLUSIONS.....	214
.4. RESUME DU CHAPITRE 4.....	215
.5. REFERENCES DU CHAPITRE 4.....	216



# Chapitre 4 – Mise en Œuvre

*Les études paramétriques réalisées ont abouti à un concept de pastille hétérogène dont la distribution de la phase C1 est périphérique. Mais ce résultat n'est que théorique, il faut maintenant vérifier qu'il est réalisable. Les questions fondamentales qui se posent portent sur la fabricabilité et les points essentiels pour le comportement thermique en réacteur par rapport à l' $\text{UO}_2$ .*

*Ce chapitre a comme objectif d'apporter des éléments de réponse à l'ensemble de ces questions : fabricabilité et comportement thermique.*

## .1. Etudes de Fabricabilité

Est-t-il possible de fabriquer le type de pastille proposé par l'étude neutronique ? Cette section étudie ce sujet, en commençant par caractériser comment l'interface  $\text{UO}_2$  - C1 se comporte dans l'absolu (avec des couples d'interdiffusion) et ensuite aborde l'étude d'une méthode de fabrication en laboratoire.

### .1.1. L'Interface C1 - $\text{UO}_2$

La distribution proposée par l'étude neutronique implique nécessairement qu'il va y avoir une interface  $\text{UO}_2$  - C1. Les caractéristiques et le comportement de cette interface ne peuvent pas être prédits en considérant seulement les études de couples d'interdiffusion conduits au [Chapitre 2](#).

#### .1.1.1. Motivation

Suite au traitement thermique, l'apparition de la phase C2 est attendue à l'interface entre  $\text{UO}_2$  et C1, cependant, il a été montré au [Chapitre 2 \(§.4.5.4.2\)](#), que le comportement de l'interface s'est avéré différent en fonction de la teneur en Gd : le couple  $\text{UO}_2$  - C2 était très fragile tandis que le couple  $\text{UO}_2$  - C2/C1 présentait une meilleure tenue. Ainsi, dans cette section on essaiera d'apporter de nouveaux éléments de réponse afin d'évaluer l'interface  $\text{UO}_2$  - C1 à partir de la fabrication et de la caractérisation de nouveaux échantillons.

### .1.1.2. Méthode Expérimentale

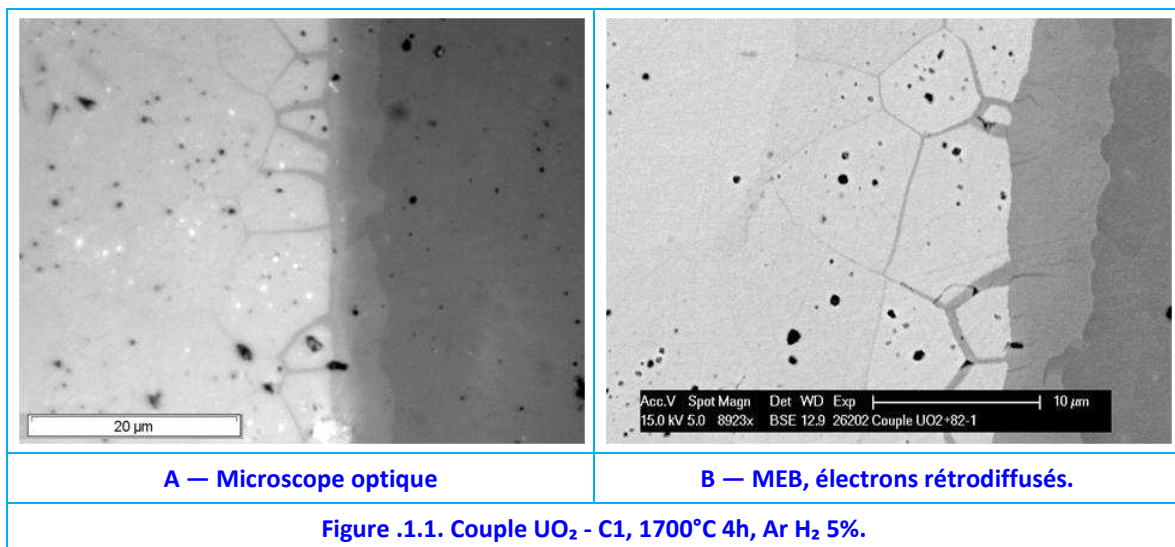
La technique choisie pour la fabrication des couples  $\text{UO}_2$  - C1 est la même que pour les couples étudiés lors du [Chapitre 2 \(§.4.5.3\)](#) : Les disques d' $\text{UO}_2$  ont été fabriqués par frittage à  $1700^\circ\text{C}$  sous une atmosphère d'Ar  $\text{H}_2$  5% pendant 4h, tandis que les disques de phase C1 (82%p  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) ont été obtenus à partir de poudres d' $\text{U}_3\text{O}_8$  mélangées avec des poudres de C- $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , ces poudres ont ensuite été mises en forme et frittées à  $1700^\circ\text{C}$  durant 8h sous Ar  $\text{H}_2$  5 %.

Plusieurs tests ont été réalisés, comme au [Chapitre 2](#), à  $1700^\circ\text{C}$  sous Ar  $\text{H}_2$  5%, avec des temps de traitement thermique différents afin d'évaluer l'évolution de l'interdiffusion. Les temps de recuit ont été de 4, 8 et 30h.

### .1.1.3. Résultats

#### .1.1.3.1. Test 4h

Comme attendu, la phase C2 se forme entre  $\text{UO}_2$  et la phase C1. Le même mécanisme de diffusion vu au [Chapitre 2 \(§.4.5.4.2\)](#) est observé dans  $\text{UO}_2$  : Gd diffuse par les joints de grains. Cependant il n'y a pas d'arrachements lors du polissage.



Les observations faites au MEB montrent que la zone de diffusion est petite, autour de 5  $\mu\text{m}$  en moyenne, [Figure .1.2](#). Des mesures EDS aux joints de grains à l'interface (indiqué [A sur la Figure .1.2](#)), révèlent que le rapport Gd/M se situe autour de 0.2-0.4%at, ainsi il s'agirait de la phase F2. Ces valeurs sont seulement indicatives du fait de l'incertitude liée à la petite taille de la région analysée [[Oxford Instruments, 2012](#)][[Oxford Instruments, 2013](#)].

L'uranium semble suivre un mécanisme de diffusion intragranulaire dans la phase C2 formée ([B](#))

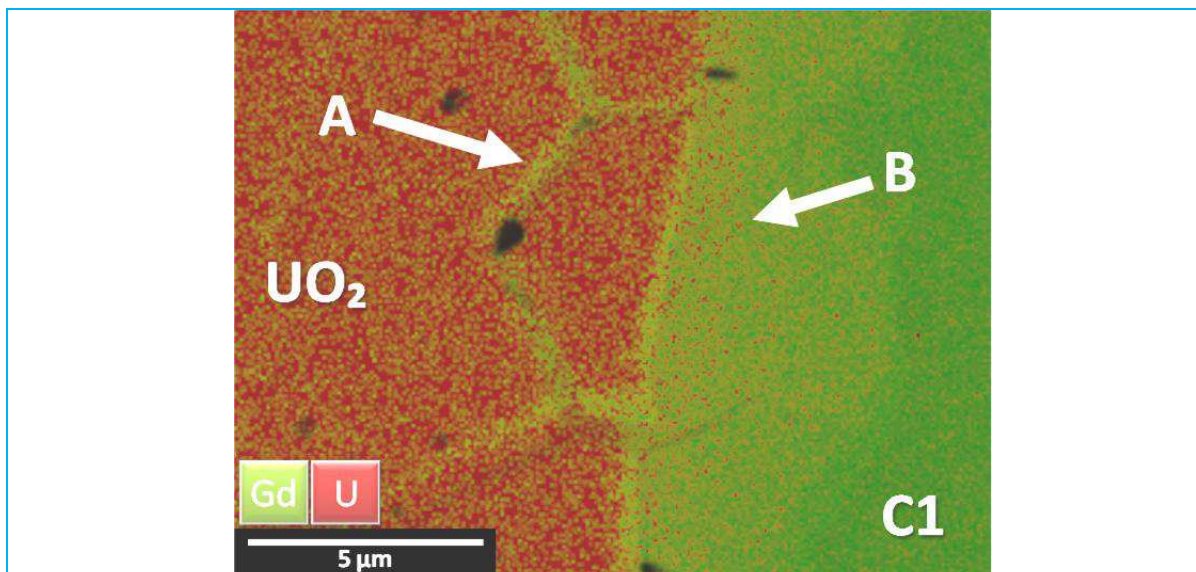


Figure .1.2. Cartographie X, couple  $\text{UO}_2$  - C1, 1700°C 4h, Ar  $\text{H}_2$  5%. A- diffusion intergranulaire du Gd ( $\text{Gd}/\text{M} = 0.2 \sim 0.4$ ) ; B- Diffusion intragranulaire de l'uranium.

Un profil EDS, Figure .1.3, permet de mieux évaluer la diffusion. La transition de C1 à  $\text{UO}_2$  ne se produit que par la formation de la phase C2 intermédiaire. Cette phase change sa concentration en U au fur et à mesure qu'on se déplace vers la gauche de la figure, jusqu'à atteindre des rapports  $\text{Gd}/\text{M}$  d'environ 0.50. Deux comportements sont mis en évidence :

- le passage C1/C2 est direct, presque sans diffusion (comme il avait été vu au Chapitre 2, §.4.5.4.3) et,
- Une transition C2/ $\text{UO}_2$  rapide : en moins de 1  $\mu\text{m}$  (limite de détection de l'instrument).

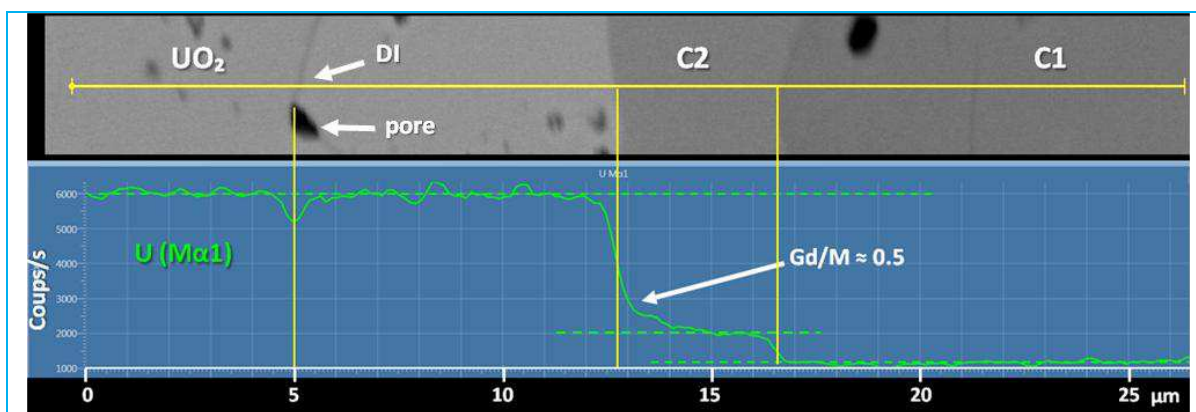


Figure .1.3. Profil EDS de concentrations de l'uranium, couple  $\text{UO}_2$  - C1, 1700°C 4h, Ar  $\text{H}_2$  5%.

Sur la Figure .1.3, il peut également être observé la diffusion par joint de grain (DI, diffusion intergranulaire). Le profil EDS montre une réduction de la teneur en U, cependant la présence d'un pore peut perturber la mesure.

#### .1.1.3.2. Test 8h

Le couple d'interdiffusion obtenu après un recuit de 8 h, permet d'observer plus clairement l'apparition de la phase F2. L'épaisseur de la zone d'interdiffusion se situe autour de 8  $\mu\text{m}$  en moyenne, Figure .1.4.

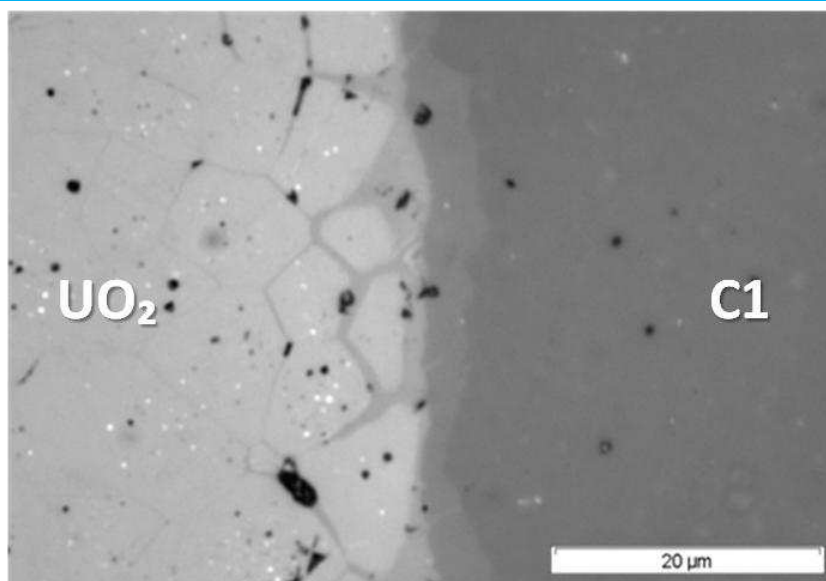
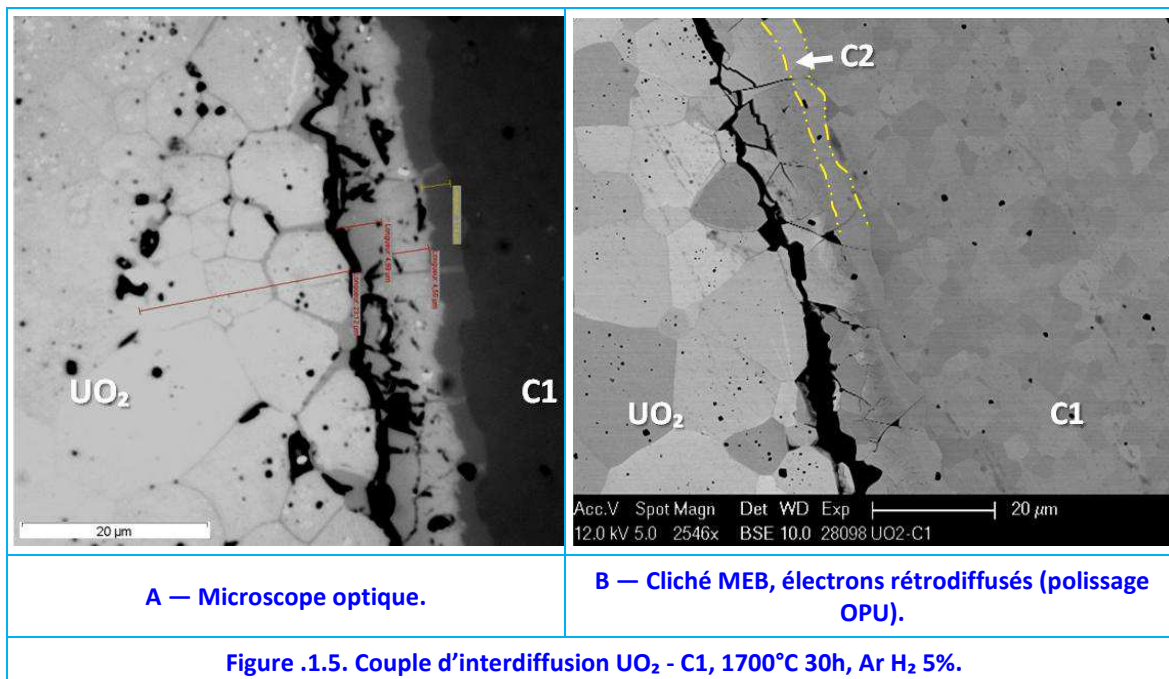


Figure .1.4. Couple  $\text{UO}_2$  - C1, 1700°C 8h, Ar  $\text{H}_2$  5%.

### .1.1.3.3. Test 30h

Comme espéré, suite à un traitement thermique plus long, la zone d'interdiffusion est plus large : environ 14  $\mu\text{m}$ . Les images obtenues par microscopie (optique et électronique) montrent des problèmes de fragilisation du côté  $\text{UO}_2$ , Figure .1.5. A la différence des couples étudiés lors du Chapitre 2, la forme symétrique de la ligne de fissuration montre qu'il s'agit bien d'une fissure et pas simplement d'arrachement de grains en décohésion. D'ailleurs la décohésion des grains C2 n'est pas observée (Figure .1.5.B).

Enfin, la porosité varie beaucoup au long de l'interface comme on le vérifie en comparant les figures A et B ci-dessous.

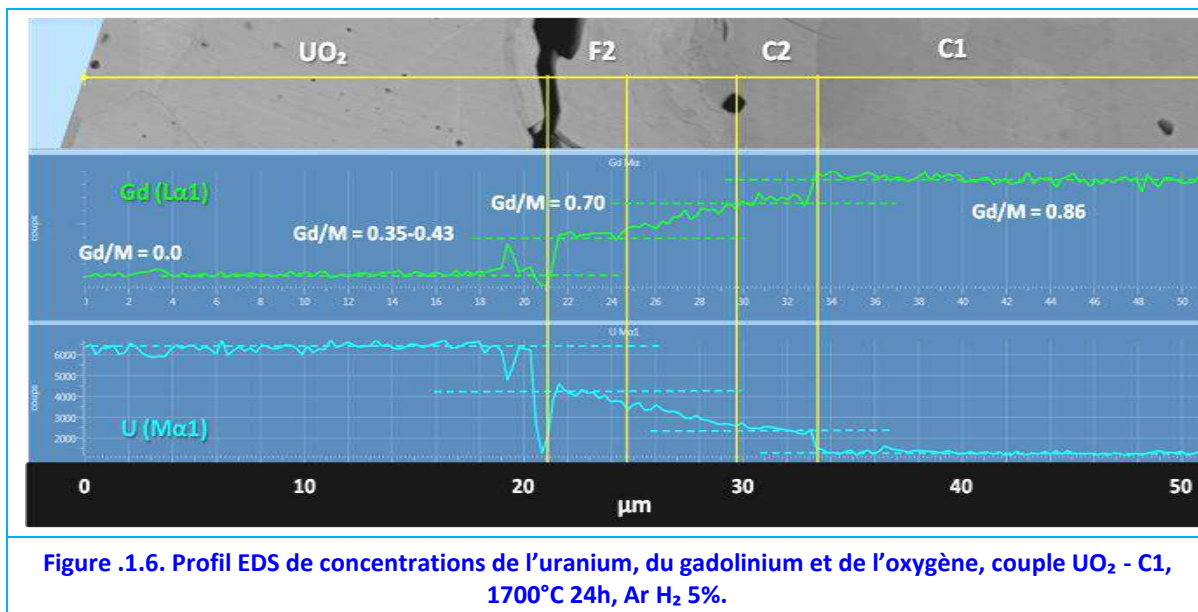


La réalisation d'un profil EDS, Figure .1.6, permet de confirmer la présence de la phase F2 (avec des rapports Gd/M compris entre 0.35 et 0.43), laquelle s'étale 4  $\mu\text{m}$  sur la zone d'interdiffusion. Le passage de F2 à C2 a une largeur moyenne de 5  $\mu\text{m}$ . La phase C2



s'étale seulement sur 3  $\mu\text{m}$  avant de changer rapidement en C1.

Il est important de noter que le passage  $\text{UO}_2$ -F2 présente les mêmes caractéristiques que celui de C2-C1, c'est-à-dire qu'il est abrupt (ceci est vrai même en absence de fissuration), et on ne peut donc pas vraiment parler de diffusion.

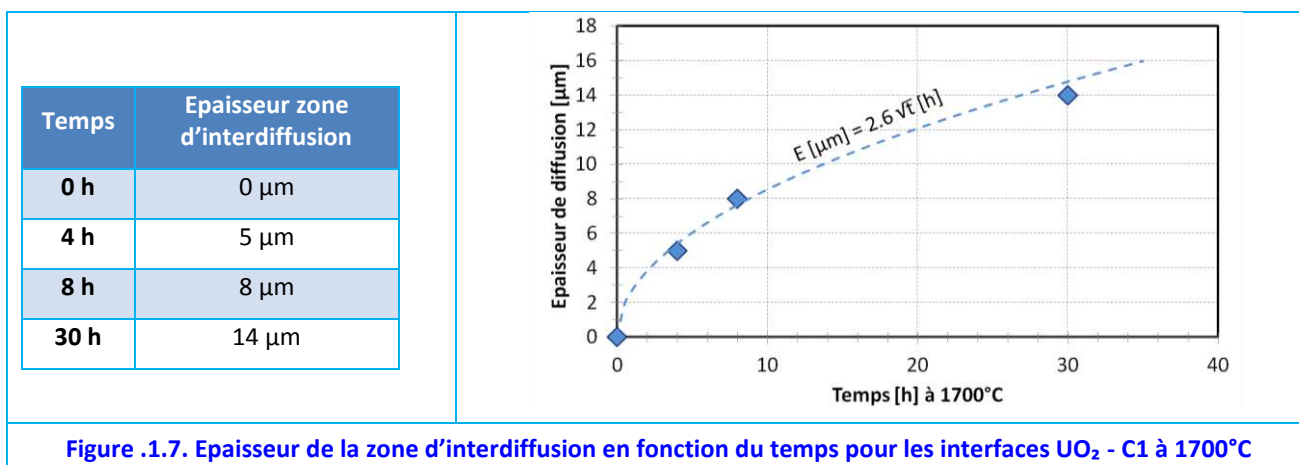


#### .1.1.4. Discussions

La réalisation de différents tests permet d'avoir une perspective plutôt optimiste pour la fabrication d'une pastille hétérogène telle que conçue par l'optimisation neutronique. En effet, l'interdiffusion est faible à 1700°C ce qui permet de présager que le Gd ne bougera pas de sa position en périphérie de pastille. Cet argument sera soutenu par des calculs thermiques qui montreront que la température de la couche C1 ne dépassera pas 600°C, cf. Chapitre 4, §.2.1.3 (page 202). La Figure .1.7 résume les épaisseurs de zones d'interdiffusion. A 1700°C sous Ar  $\text{H}_2$  5%, cette épaisseur,  $E_x$ , suit la loi,

$$E_x [\mu\text{m}] = 2.60 \sqrt{t[\text{h}]} \quad \text{Équation .1.1}$$

Où  $t$  est le temps du recuit en [h]. Le coefficient de détermination,  $R^2$ , est de 0.995.



D'autre part, des traitements thermiques relativement courts (4h) permettent d'obtenir des pastilles avec une tenue mécanique satisfaisante. Au contraire, le test de 30h semble indiquer que les longs recuits favorisent l'apparition de la phase F2, laquelle serait à

l'origine d'une fissuration à l'interface  $\text{UO}_2$  - C1.

Finalement, cette phase F2 semble difficile à former, en conséquence le gadolinium diffus dans l' $\text{UO}_2$  par les joints de grains.

### .1.1.5. Synthèse

Pour obtenir de bonnes interfaces  $\text{UO}_2$  - C1, les temps de recuits doivent être inférieurs à 8h afin d'éviter l'apparition de la phase F2, source de fissuration. D'autre part, le fait de que la zone d'interdiffusion soit étroite après des recuits à 1700°C semble indiquer que lors de son utilisation dans le combustible nucléaire, le profil de concentration restera stable.

## .1.2. Fabrication d'une Pastille Hétérogène

Même si les études réalisées sur des couples d'interdiffusion montrent qu'il est possible de faire adhérer  $\text{UO}_2$  à la phase C1, ceci a été fait par recuit de céramiques préalablement frittées et de surface plane. Dans le but de démontrer la faisabilité technique pour la fabrication d'une pastille hétérogène, il convient d'étudier le dépôt en géométrie cylindrique. Dans cette géométrie la technique du recuit n'est plus envisageable.

Plusieurs techniques peuvent être envisagées pour la réalisation de couches minces déposées sur un substrat d' $\text{UO}_2$  : par une méthode sol-gel de composés organométalliques, dépôts par évaporation, sputtering (pulvérisation cathodique), CVD<sup>136</sup> (dépôt chimique en phase Vapeur), etc. [Haussonne F., 2012].

D'autres voies, plus proches des méthodes classiques de métallurgie des poudres, sont également envisageables dans le Laboratoire  $\text{UO}_2$ <sup>137</sup> :

— Selon un premier mode de réalisation, une pastille hétérogène peut être formée par pressage des poudres. En moulant les poudres, par compression d'une première poudre d' $\text{UO}_2$  constitutive du cœur de la pastille, et d'une seconde poudre dédiée à former la partie extérieure annulaire. La pastille ainsi moulée est ensuite frittée, sous conditions réductrices (Ar H<sub>2</sub> 5%).

— Un autre mode de réalisation consiste à déposer la partie riche en Gd à la surface de la pastille d' $\text{UO}_2$  au moyen d'une barbotine liquide.

Dans l'optique de démontrer la faisabilité d'une telle pastille, nous avons choisi la méthode de fabrication la plus simple : dépôt des poudres par barbotine. Des essais employant cette technique ont été réalisés.

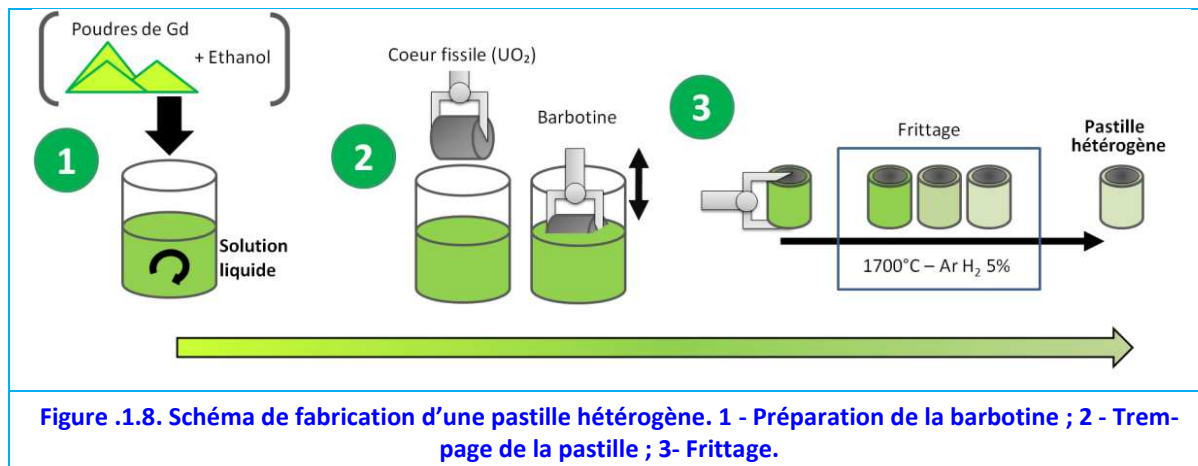
### .1.2.1. Méthode Expérimentale

La méthode mise en œuvre est décrite sur la Figure .1.8. Dans une première étape, les poudres à déposer (comportant des rapports Gd/M autour de 0.85, qui seront présentées dans la section suivante) sont mélangées, de manière classique, avec un liquide susceptible de pouvoir être éliminé facilement par chauffage ou évaporation naturelle. Une suspension semi-colloïdale se forme : la barbotine (1). Dans notre cas, ce liquide est de l'éthanol 99.9%.

<sup>136</sup> CVD : Chemical Vapor Deposition

<sup>137</sup> Laboratoire  $\text{UO}_2$  – aujourd'hui Laboratoire Bernard-François. Bât. 315, 13108-Saint Paul-lez-Durance.





Dans une deuxième étape, les pastilles sur lesquelles on souhaite déposer les poudres sont trempées dans la barbotine à l'aide d'une pince (2). Ici, deux options se présentent et doivent être évaluées : soit on utilise des pastilles d' $\text{UO}_2$  frittées ou bien des pastilles d' $\text{UO}_2$  crues. La dernière option devrait permettre un contact plus intime entre l' $\text{UO}_2$  et les poudres déposées.

Finalement les pastilles sont frittées (3). Préalablement au frittage, la couche de barbotine déposée en surface de la pastille peut être séchée, par exemple en laissant la pastille obtenue à l'air libre et, éventuellement, en chauffant.

#### .1.2.1.1. Préparation des barbotines

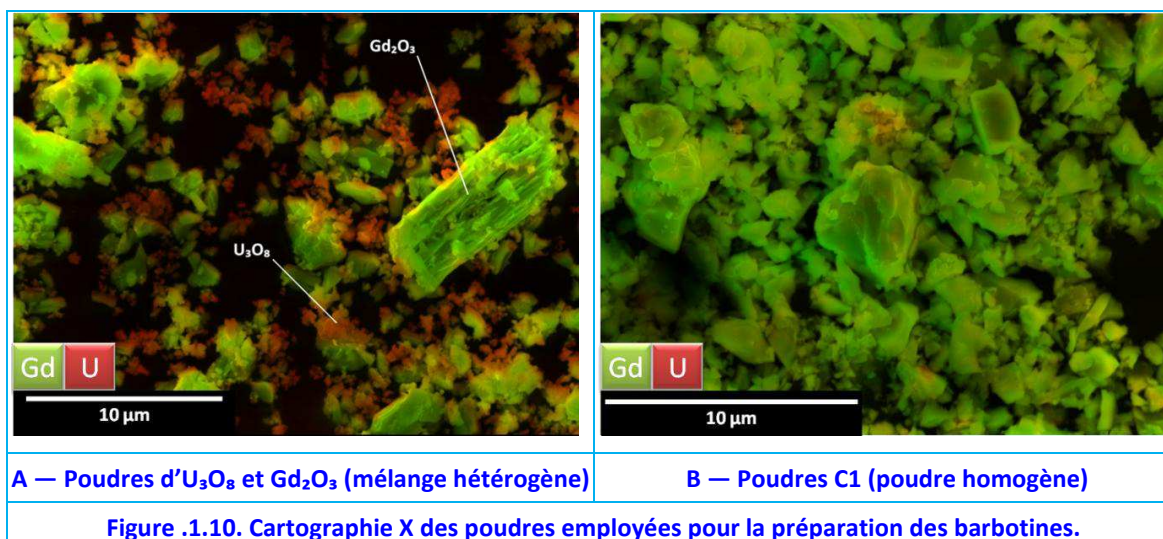
Les premiers pas pour la préparation de la barbotine consistent à préparer les poudres riches en Gd, en particulier pour produire la phase C1 deux options se présentent : soit utiliser des poudres d' $\text{U}_3\text{O}_8$  + 80%p  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , soit utiliser des poudres de phase C1 déjà produite.

Les propriétés du dépôt peuvent être influencées par ce choix car dans le premier cas, le frittage sera réactif [Bernache-Assollant, 2005], ce qui permettrait d'économiser, si on envisage un futur déploiement industriel, une étape dans la chaîne de production de ces pastilles puisque la phase C1 est créée lors du frittage et pas séparément.

En conséquence deux types de barbotines ont été faites. D'une part, une barbotine à base d' $\text{U}_3\text{O}_8$  et de C- $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (Figure .1.9.A) et d'autre part, une barbotine à base de poudres C1 (Figure .1.9.B).



La première est une poudre chimiquement hétérogène, tandis que la deuxième est homogène comme le révèle une cartographie X, [Figure .1.10](#). La taille des cristallites est très variable, mais généralement inférieure à 10  $\mu\text{m}$ . Pour le cas des poudres d' $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{Gd}_2\text{O}_3$  la surface spécifique mesurée par la technique BET [[Brunauer, 1938](#)] est de 2.9  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .



Les poudres C1 ont été obtenues par broyage d'un disque fritté C1. Ces poudres ont été ensuite cobroyées en présence d'éthanol dans un broyeur planétaire de tungstène pendant 3h à l'aide de billes du même matériau. Suite à ces opérations, une barbotine couleur jaune pâle a été obtenue. Cette couleur suggère une oxydation partielle des poudres de phase C1, probablement en  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$ , [Figure .1.11](#).

Enfin, des poudres d' $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ , avec une proportion massique de 80%p de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , ont aussi été cobroyées pendant 2h dans l'éthanol. Une suspension de couleur grise a été obtenue.

Dans les deux cas, les poudres diluées dans la barbotine précipitent au bout de quelques minutes, ceci implique qu'une agitation continue est nécessaire.



**Figure .1.11. Barbotine C1 après cobroyage avec éthanol dans conteneur en tungstène.**

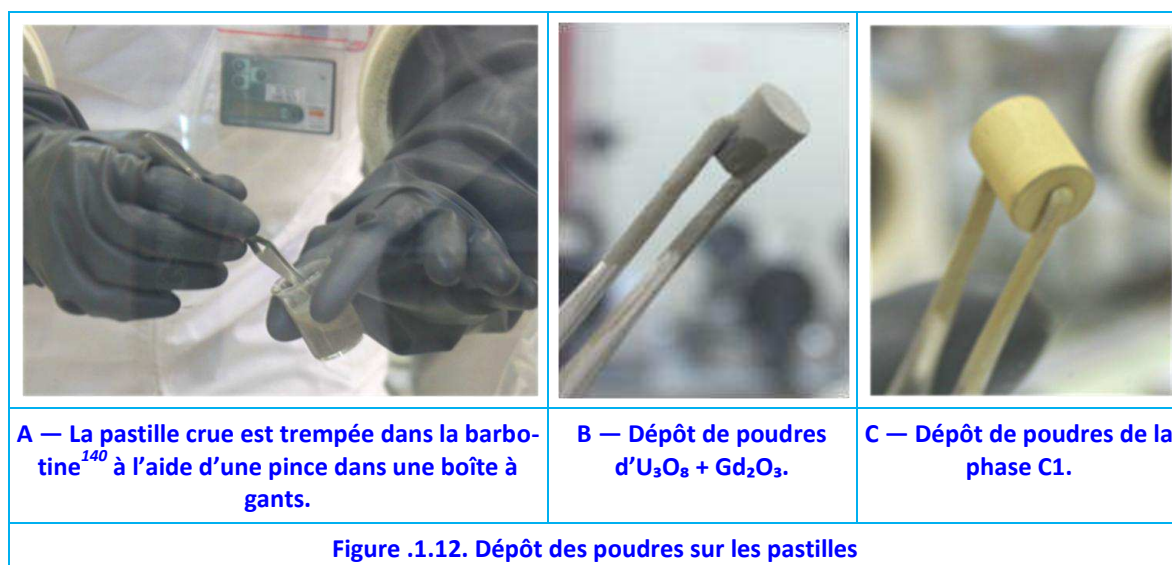
#### **.1.2.1.2. Dépôt des poudres sur les pastilles**

Deux types de pastilles ont été trempés dans les barbotines, en agitation, à l'aide d'une pince, [Figure .1.12.A](#) :

- Des pastilles d' $\text{UO}_{2+x}$  non frittées, avec une densité moyenne de  $6.03 \text{ g cm}^{-3}$  (54.9% DT)<sup>138</sup> et,
- Des pastilles d' $\text{UO}_2$  fritté, avec une densité moyenne de  $10.74 \text{ g cm}^{-3}$  (98.0% DT)<sup>139</sup>.

Ces opérations ont été réalisées dans une boîte à gants du Labo  $\text{UO}_2$  afin d'éviter toute possible contamination. De cette façon, quatre types de pastilles ont été fabriqués :

- A – Pastilles Crues + barbotine  $\text{U}_3\text{O}_8+\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,
- B – Pastilles Crues + barbotine C1,
- C – Pastilles frittées + barbotine  $\text{U}_3\text{O}_8+\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,
- D – Pastilles frittées + barbotine C1



Les différentes pastilles sont faciles à distinguer comme on peut le constater sur la [Figure .1.12.B et C](#).

Notons ici que, pour cette technique, les conditions de fabrication ne permettent aucun contrôle sur les épaisseurs de la couche déposée.

Finalement, l'adhérence de la barbotine liquide sur la surface frittée n'est pas bonne et rend difficile une distribution homogène de la barbotine sur les pastilles, notamment la barbotine C1, comme montré en [Figure .1.13](#). Ceci est dû au fait qu'il n'y ait pas imprégnation de la pastille par la barbotine comme dans le cas des pastilles crues.



### **.1.2.1.3. Traitement thermique**

Dans tous les cas étudiés la température est montée à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à atteindre le palier à  $1700^\circ\text{C}$ . Celui-ci a été maintenu pendant 8h (comme recommandé en §.1.1.4), suite au-

<sup>138</sup> Diamètre moyen : 10.19 mm et hauteur moyenne : 11.87 mm.

<sup>139</sup> Diamètre moyen : 8.34 mm et hauteur moyenne : 9.84 mm. Frittées 4h sous  $\text{Ar H}_2$  5% à  $1700^\circ\text{C}$ .

<sup>140</sup> Barbotine d' $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ .

quel la température est descendue à 5°C/min. Toutes les pastilles ont été recuites au même moment dans le même four et sous une atmosphère d'Ar H<sub>2</sub> 5% (le potentiel d'oxygène est estimé entre -465 et -500 kJ mol<sup>-1</sup>).

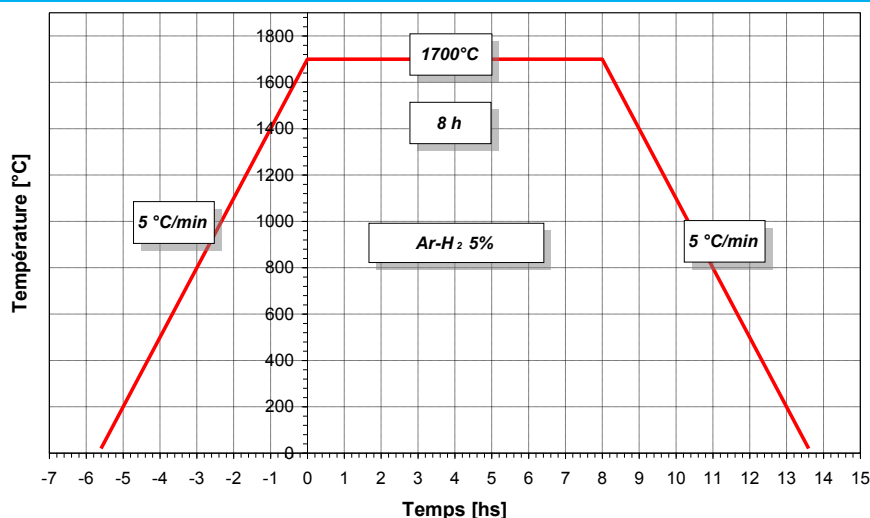


Figure 1.14. Traitement thermique réalisé sur les pastilles réalisé dans le four LPA1 du Labo UO<sub>2</sub>.

### 1.2.2. Résultats et Discussions

Une fois sorties du four les pastilles ont été examinées visuellement et puis enrobées dans de l'Araldite™<sup>141</sup>, découpées à la scie à fil et polies. Finalement, des observations au microscope optique et au MEB ont permis de caractériser la couche neutrophage déposée et son interface avec l'UO<sub>2</sub> central. Par la suite nous présenterons les résultats les plus significatifs.

#### 1.2.2.1. Dépôts sur pastilles frittées

Les pastilles hétérogènes obtenues à partir de pastilles préalablement frittées d'UO<sub>2</sub> présentent des couches riches en gadolinium et fragiles. Des zones de détachement sont observables montrant que la barbotine n'a pas bien adhéré à la surface d'UO<sub>2</sub>, ceci est clairement observable sur la face cylindrique de la pastille montrée en Figure 1.15.A.

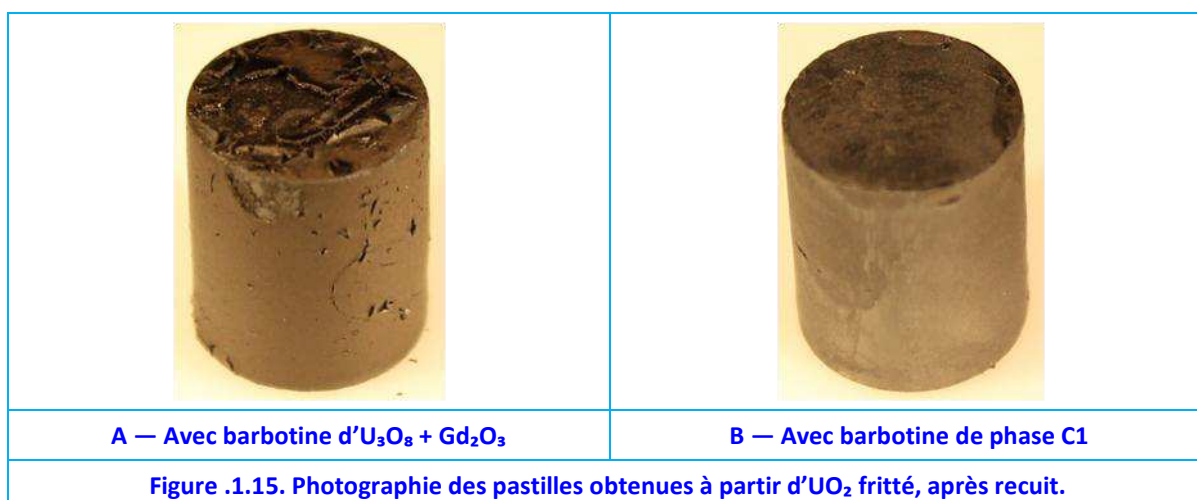
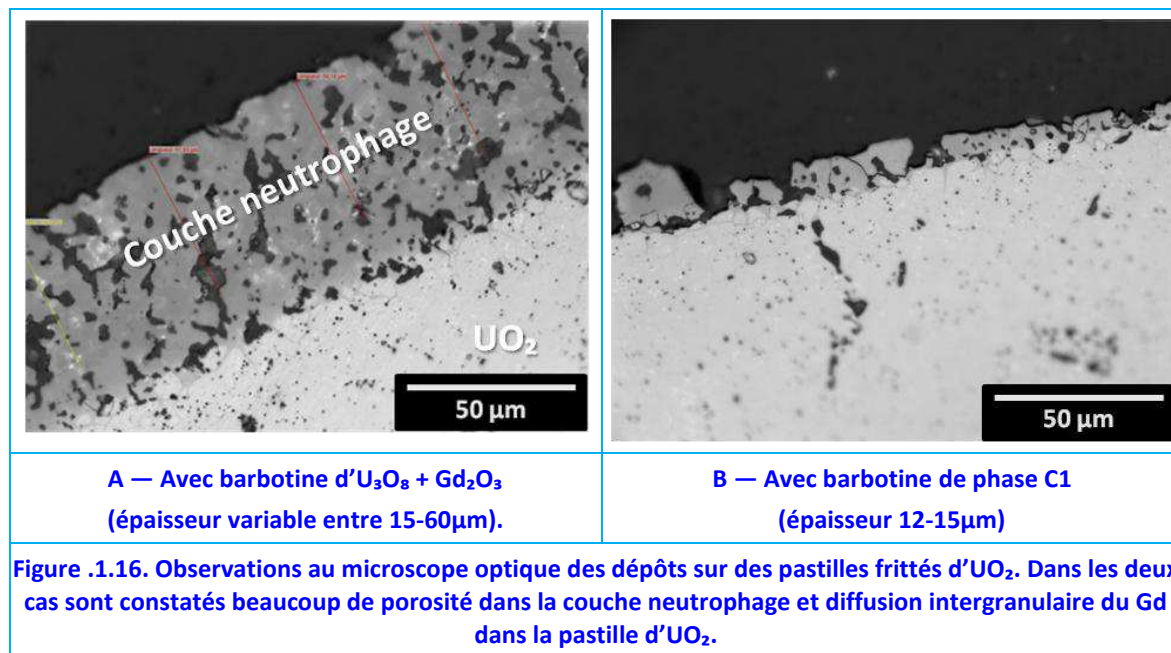


Figure 1.15. Photographie des pastilles obtenues à partir d'UO<sub>2</sub> fritté, après recuit.

<sup>141</sup> Marque déposée d'une colle constituée d'une résine époxyde et d'un agent polymérisant. Une fois les deux composants en contact un poly-époxyde solide se forme en quelques heures à température ambiante.

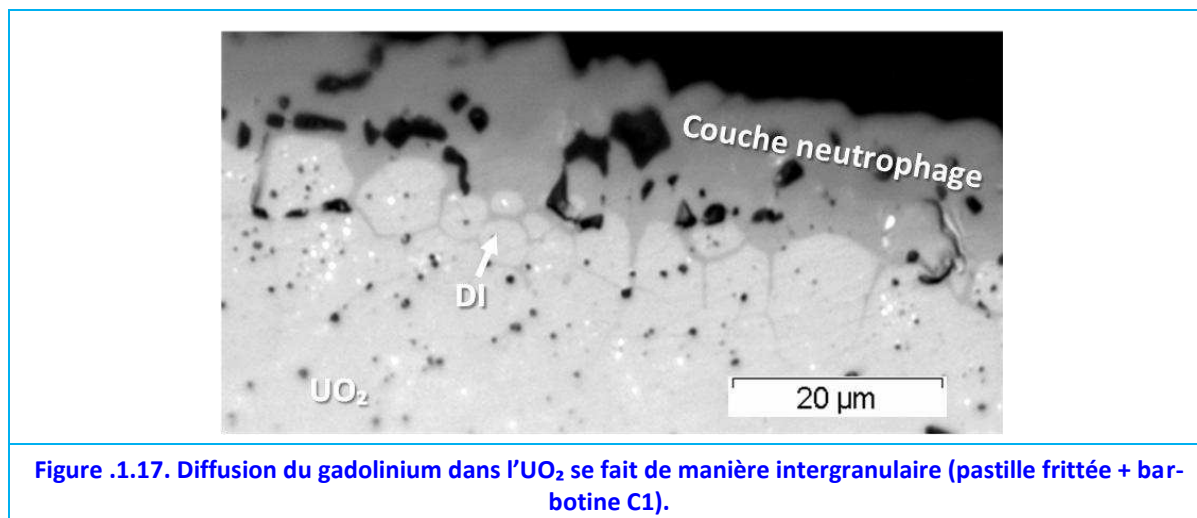


Suite à la découpe sur le plan radial, la couche neutrophage a été étudiée. Cette couche varie selon la nature de la barbotine employée. En effet, la couche obtenue avec la barbotine d' $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{Gd}_2\text{O}_3$  est plus épaisse que celle obtenue à partir de la barbotine C1. L'épaisseur de la première est variable, entre 15 et 60  $\mu\text{m}$  (Figure .1.16.A), tandis que celle de la deuxième fabrication est plus faible : inférieure à 15  $\mu\text{m}$  (Figure .1.16.B). Ceci serait dû à la mauvaise adhérence observée lors du trempage<sup>142</sup> (cf. Figure .1.13). Non seulement les épaisseurs sont différentes, mais la couche C1 possède également une adhérence beaucoup plus faible.



Beaucoup de porosité est observable dans la couche neutrophage. La porosité est largement supérieure à celle retrouvée dans  $\text{UO}_2$ . L'interface avec  $\text{UO}_2$  est particulièrement poreuse (Figure .1.16.A).

Dans les deux cas, l'occurrence de diffusion intergranulaire (DI) du gadolinium dans l' $\text{UO}_2$  est constatée, Figure .1.17. Notons que la taille des grains d' $\text{UO}_2$  est comprise entre 10 et 2  $\mu\text{m}$ , tandis que les joints de grains gadoliniés peuvent présenter des épaisseurs de 1  $\mu\text{m}$ .



<sup>142</sup> Cela peut aussi venir du fait de la viscosité de la barbotine : plus de produit est déposé sur la pastille si elle est visqueuse.

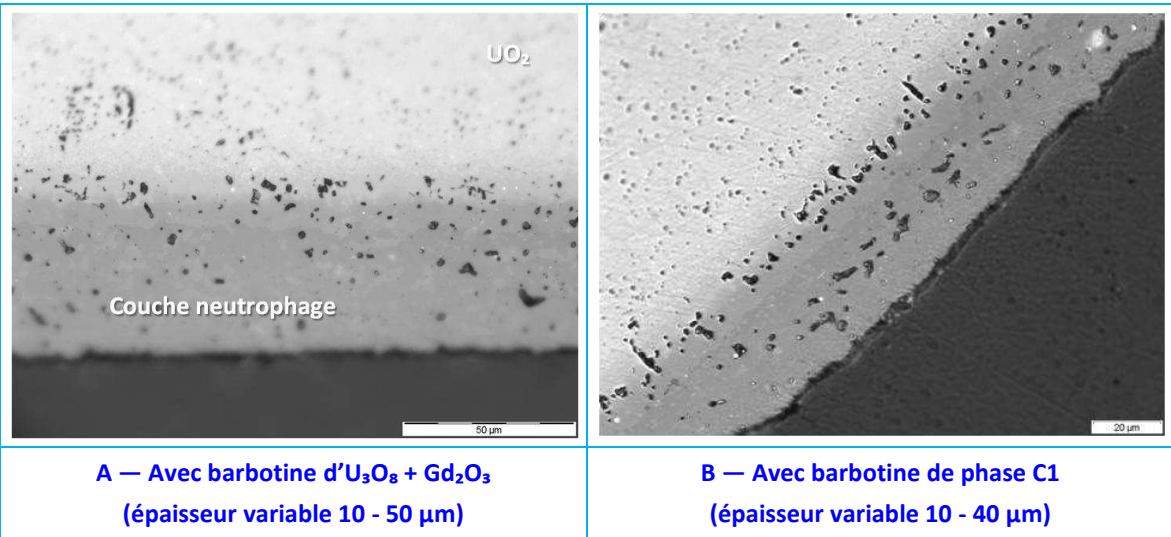
Finalement, cette technique employant des pastilles frittées ne montre pas beaucoup de potentialités, sauf peut-être le fait que la couche riche en gadolinium ne montre pas de fissuration importante là où le dépôt a bien adhéré.

**.1.2.2.2. Dépôts sur pastilles crues**

Lors du trempage des pastilles crues dans les barbotines, l'adhérence et le séchage ont été fortement améliorés par rapport aux pastilles frittées. La Figure .1.18 illustre les pastilles obtenues lors du recuit à 1700°C. La tenue mécanique de la couche neutrophage est meilleure. Dans le cas de la pastille présentée sur la Figure .1.18.A, seulement la moitié de la pastille a été trempée dans la barbotine afin de montrer le contraste avec une pastille  $UO_2$ .



La Figure .1.19 illustre les premières observations faites à l'aide d'un microscope optique sur le plan radial des pastilles. La porosité est différente en fonction de la nature des barbotines employées.



**Figure .1.19. Observations au microscope optique des dépôts sur des pastilles crues. Les fabrications à partir de la phase C1 ont tendance à présenter plus de porosités.**

Les dépôts obtenus par frittage réactif d' $U_3O_8 + Gd_2O_3$  comportent moins de porosités que leurs homologues fabriquées avec des barbotines de C1. Dans ces dernières, la porosité semble se concentrer à l'interface entre l' $UO_2$  et le dépôt neutrophage. Aucun arrachement de grains n'est constaté. Notons que les épaisseurs sont similaires dans les deux cas, ils sont variables du fait de la technique employée et peuvent atteindre jusqu'à 40-



50  $\mu\text{m}$ , Figure .1.19.

La réalisation d'un profil EDS confirme ce qui est observé visuellement : les épaisseurs des dépôts riches en gadolinium sont de l'ordre de 40-50  $\mu\text{m}$ , Figure .1.20.

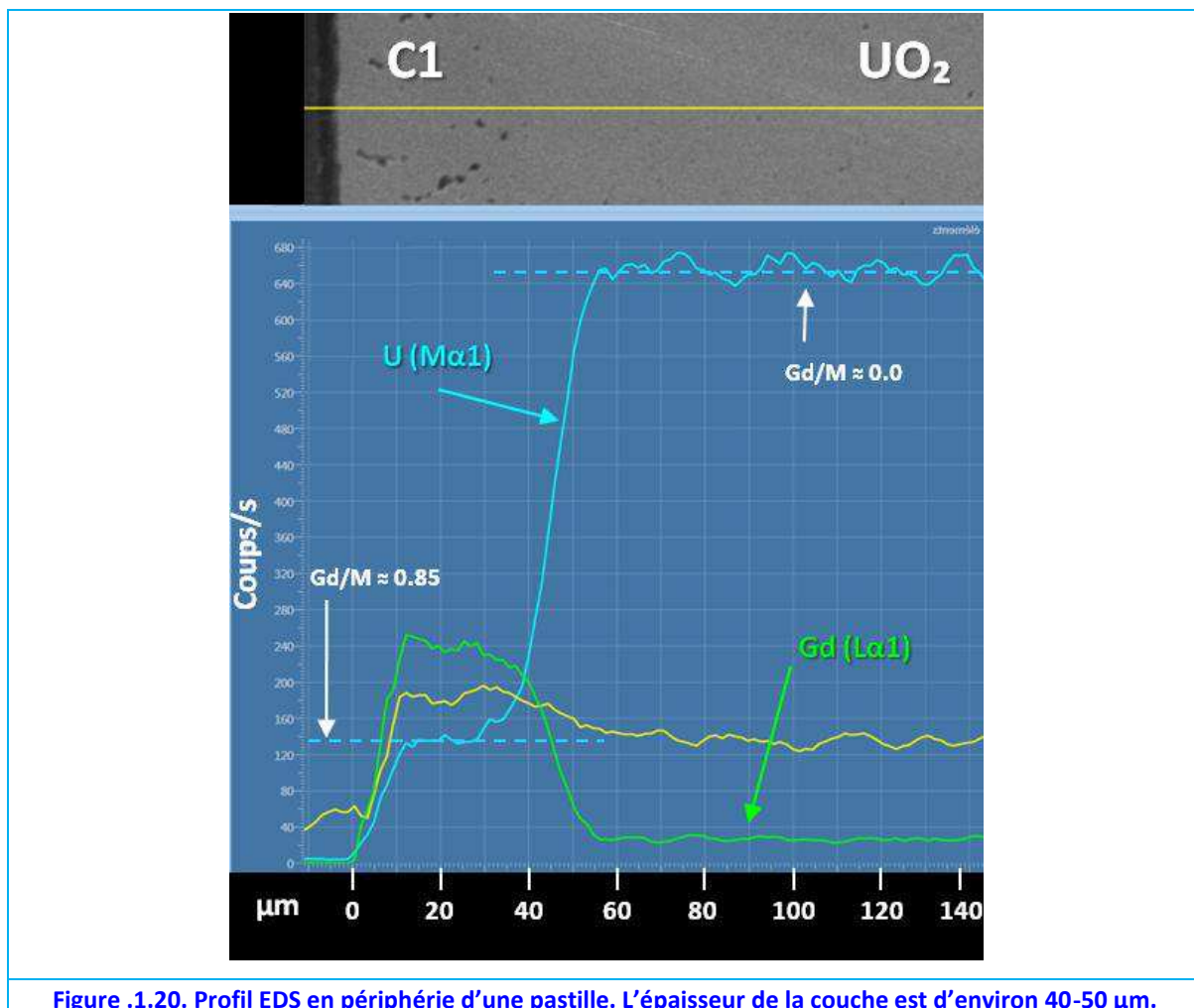


Figure .1.20. Profil EDS en périphérie d'une pastille. L'épaisseur de la couche est d'environ 40-50  $\mu\text{m}$ .

Ces analyses EDS montrent aussi que la couche riche en Gd présente des rapports Gd/M d'environ 0.85. Ces résultats sont en accord avec les teneurs initiales dans les poudres employées pour faire les barbotines.

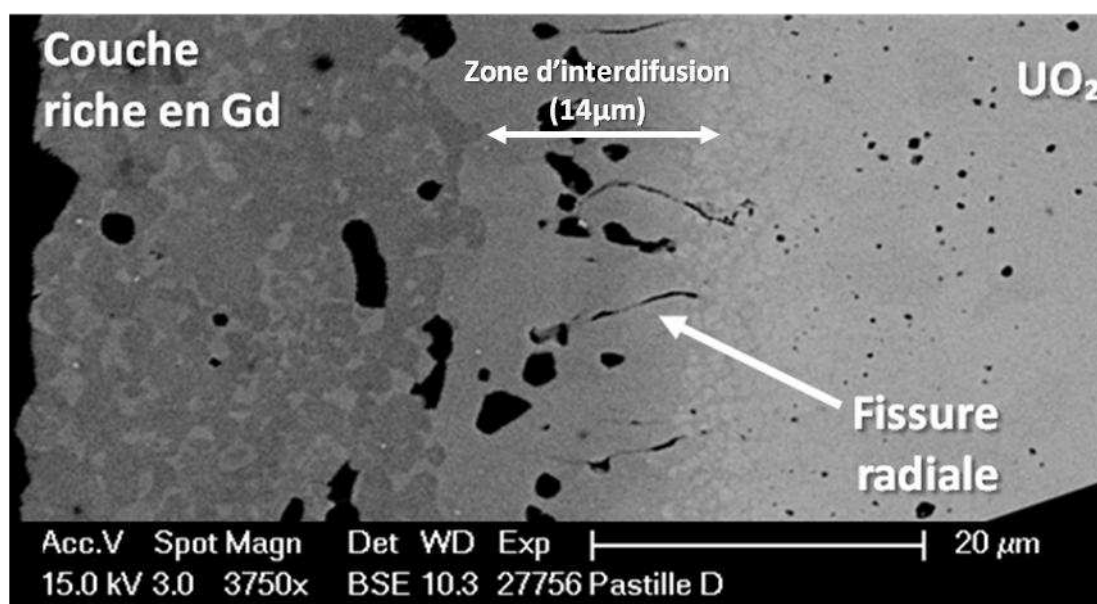
Dans la suite, les différences liées à la nature des barbotines employées seront présentées séparément.

### .1.2.2.3. Etude des fabrications avec la barbotine C1

La Figure .1.21 montre cette couche observée en MEB en mode d'électrons rétrodiffusés. Plusieurs caractéristiques sont identifiables. De gauche à droite sont observées :

- Une zone périphérique en apparence biphasée C1/C2.
- Une zone d'interdiffusion, très probablement de phase C2 d'environ 14  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, avec une importante densité de porosité. Des fissures radiales sont aussi présentes avec la particularité de ne pas se propager au-delà de la zone d'interdiffusion. Ceci est important pour l'adhérence de la couche neutrophage : des fissures circonférentielles défavoriseraient l'adhérence de la couche sur la pastille d' $\text{UO}_2$ .
- Une zone biphasée entre la phase C2 et  $\text{UO}_2$  qui s'étale 10  $\mu\text{m}$  environ.

La taille des pores est beaucoup plus grande dans la couche que dans  $\text{UO}_2$ . Ceci pourrait être dû au fait que les pastilles crues ont été compactées tandis que la phase C1 a simplement été déposée.



**Figure .1.21. Cliché MEB de la couche obtenue et son interface avec l' $\text{UO}_2$  (électrons rétrodiffusés). (À partir de barbotine C1).**

La réalisation d'un profil EDS sur l'interface permet de confirmer ces observations, [Figure .1.22](#). En effet, la couche neutrophage se présente biphasée, mais majoritairement composée de la phase C1. La phase F2 est détectée entre la phase C2 et  $\text{UO}_2$ , là où les fissures radiales sont trouvées. Finalement, une zone d'interdiffusion intergranulaire (indiquée DI sur la [figure ci-dessous](#)) est observée entre la phase F2 et  $\text{UO}_2$ . La diffusion intergranulaire semble pénétrer environs 6  $\mu\text{m}$  à l'intérieur de la pastille d' $\text{UO}_2$  ([Figure .1.22](#)).

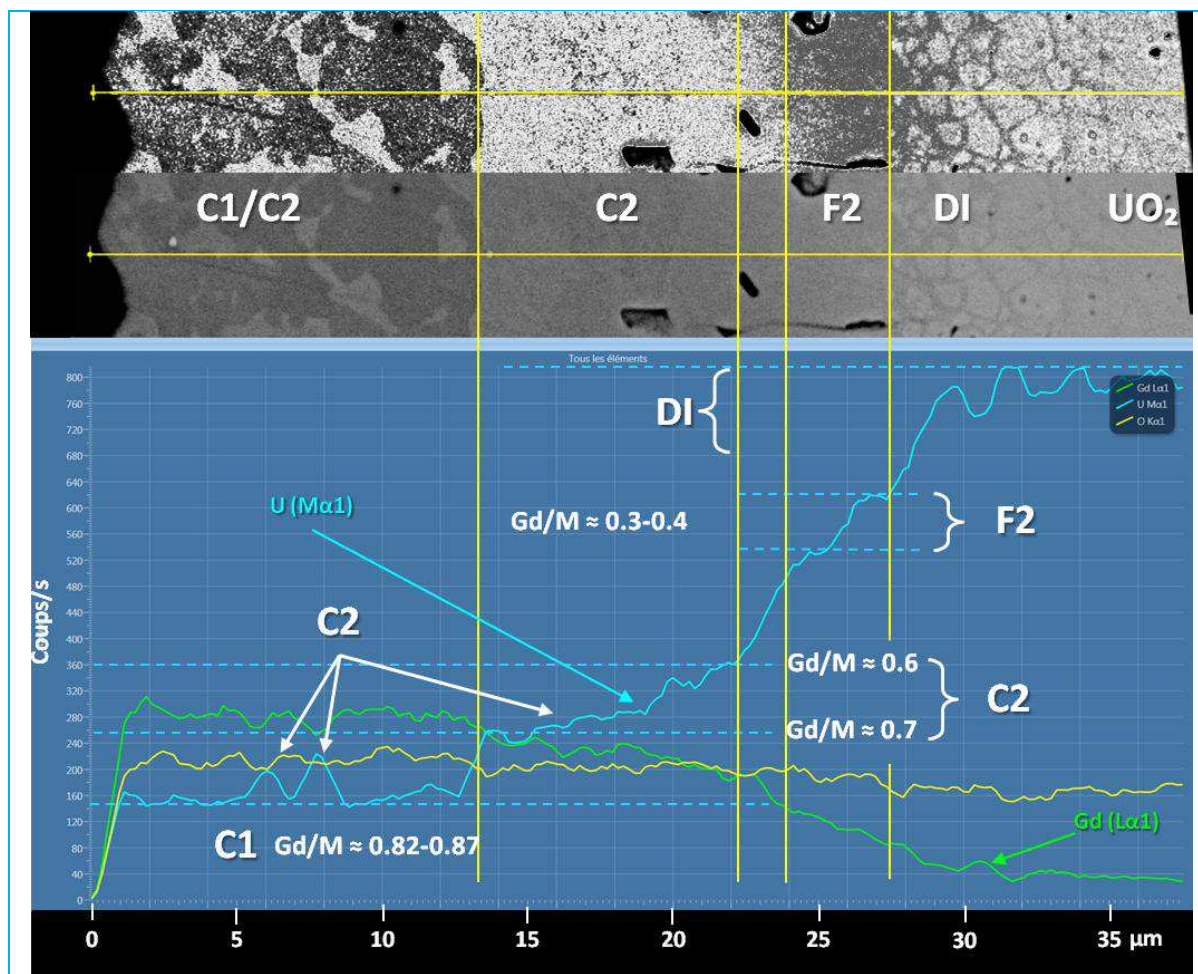


Figure .1.22. Profil EDS sur une pastille fabriqué à partir d'une pastille crue d' $\text{UO}_2$  et une barbotine de C1 (mesuré à 15 kV). L'image supérieure a été modifiée afin de mieux voir le gradient de couleur à l'interface.

Notons ici que quelques fragments de tungstène sont retrouvés sur le dépôt, Figure .1.23. Ce tungstène provient des billes utilisées pour le cobroyage des poudres mais reste toutefois chimiquement inactif lors du frittage d'après les analyses EDS.

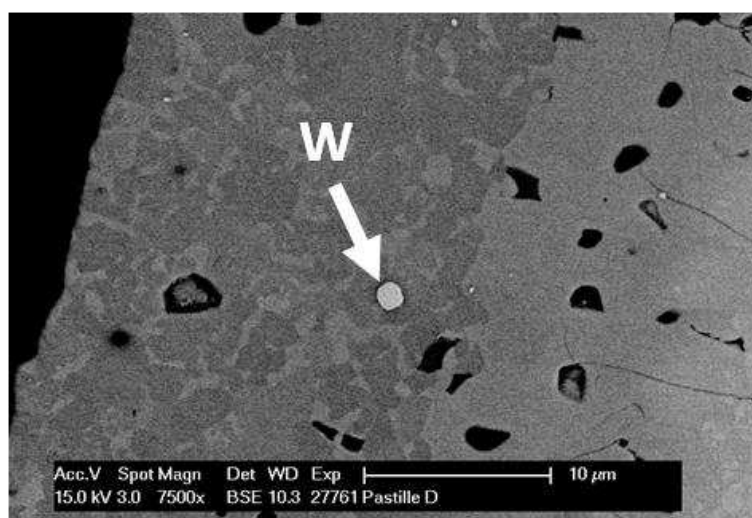
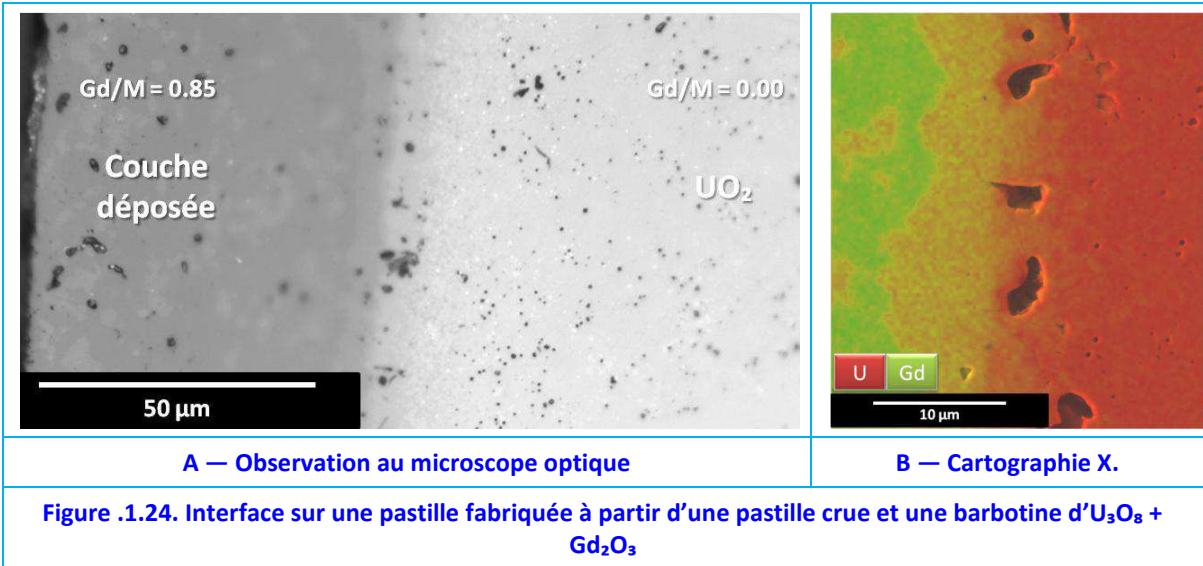


Figure .1.23. Fragment de tungstène trouvé dans la couche déposée.

**.1.2.2.4. Etude des fabrications avec la barbotine  $U_3O_8 + Gd_2O_3$  (80%p)**

La [Figure .1.24.A](#) présente la couche riche en gadolinium obtenue en employant la barbotine mixte. Suite au frittage réactif de ces poudres, la porosité à l’interface avec l’ $UO_2$  est plus faible que pour le frittage des poudres C1 broyées. Si quelques fissures radiales sont présentes, elles sont cependant plus rares que dans le cas précédent. Une cartographie X est présentée en [Figure .1.25.B](#) : la zone d’interdiffusion s’étale sur une épaisseur d’une dizaine de  $\mu m$  et la couche neutrophage est clairement biphasée.



Le profil EDS conduit sur cette interface permet de retrouver en grande partie le diagramme de phase du système U-Gd-O sous  $Ar\ H_2\ 5\%$  dévoilé au [Chapitre 2, Figure .4.71, page 122](#).

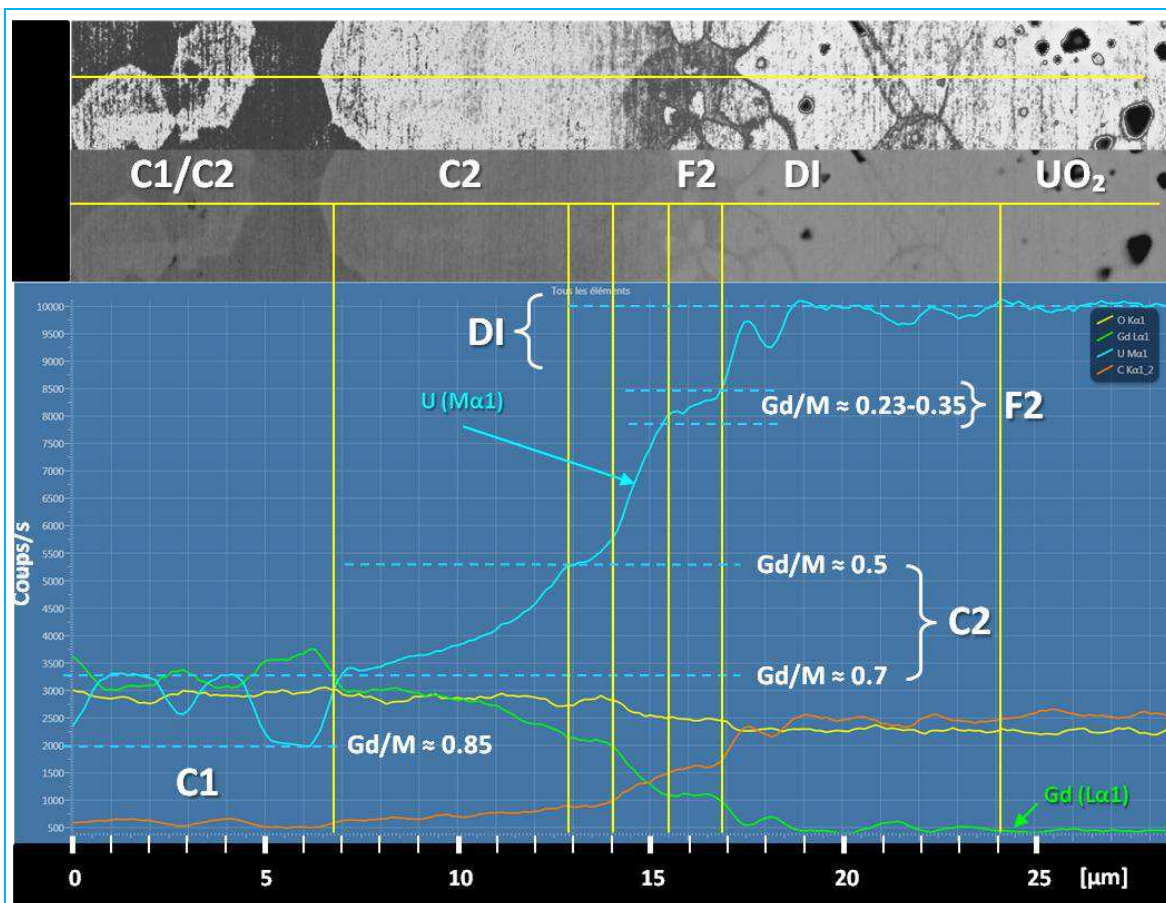
Cette analyse EDS montre la nature biphasique de la couche gadolinée, un mélange C1/C2, majoritairement composé de C1. Au fur et à mesure qu’on s’approche de  $UO_2$  la phase C1 disparaît pour donner la place exclusive à la phase C2. La phase C2, qui se forme quand le rapport Gd/M est de 0.70 s’étale sur quelques 6  $\mu m$  avant d’atteindre un palier de concentration à Gd/M = 0.50, c’est-à-dire jusqu’à sa limite stœchiométrique inférieure.

Le passage de C2 à F2 (Gd/M $\approx$ 0.35) est relativement rapide, seulement 2  $\mu m$ , ce qui est dans la limite de détection de l’instrument EDS.

Finalement, la phase F2 diffuse dans  $UO_2$  de la même façon que pour les fabrications avec la barbotine C1.

Au final, le changement de concentration entre la couche gadolinée et  $UO_2$  se développe en moins de 12  $\mu m$ . Cette valeur est équivalente à celle observée après un recuit de 20h (cf. [Figure .1.7, page 180](#)) pour les matériaux frittés. L’élargissement de la zone d’interdiffusion est dû à l’utilisation de poudres non frittées.





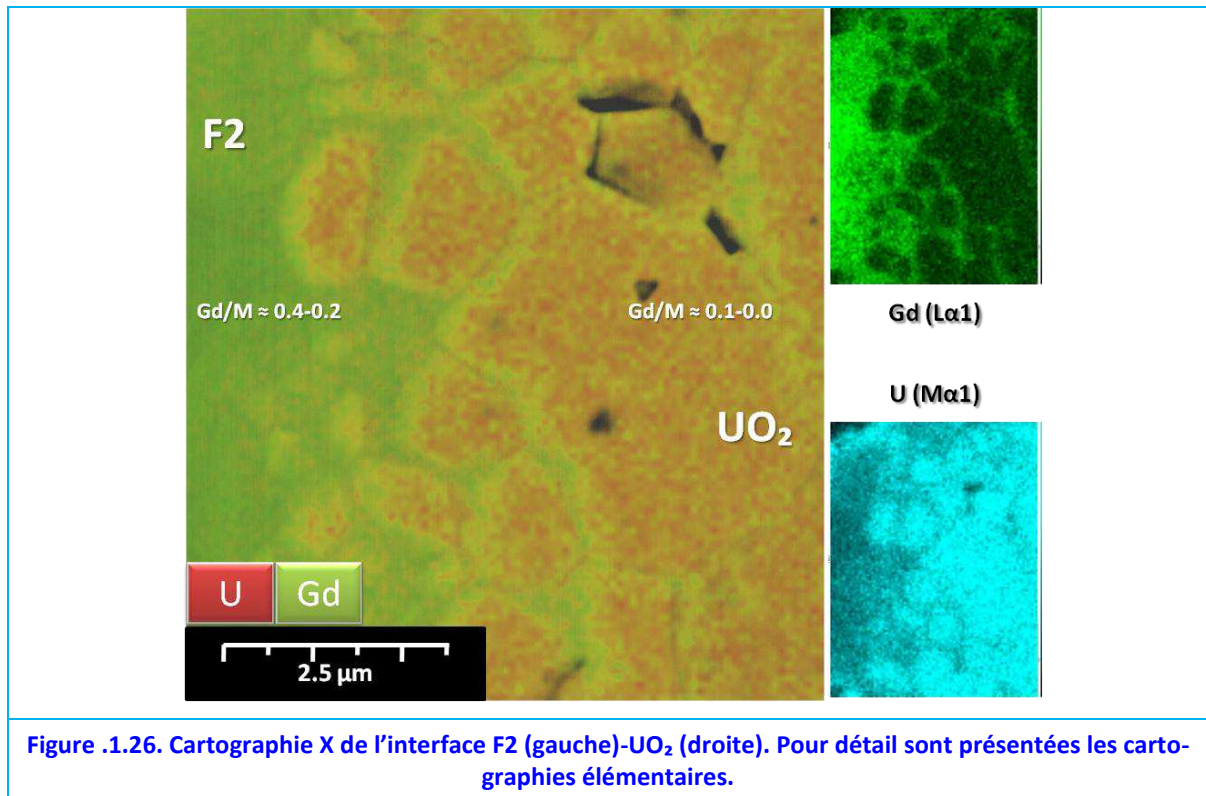
**Figure .1.25. Profil EDS sur une pastille fabriquée à partir d'une pastille crue et une barbotine d' $\text{U}_3\text{O}_8$  +  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (mesuré à 15 kV). L'image supérieure a été modifiée afin de mieux visualiser le gradient de couleur à l'interface.**

L'apparition de la phase F2 est liée au commencement de la diffusion intragranulaire (DI) du Gd dans  $\text{UO}_2$ , comme il avait été observé pour les couples faits à partir de disques frittés. Néanmoins il y a une différence importante : les grains sont beaucoup plus petits que dans le cas de la pastille de  $\text{UO}_2$  préfrittée (cf. Figure .1.17, page 186).

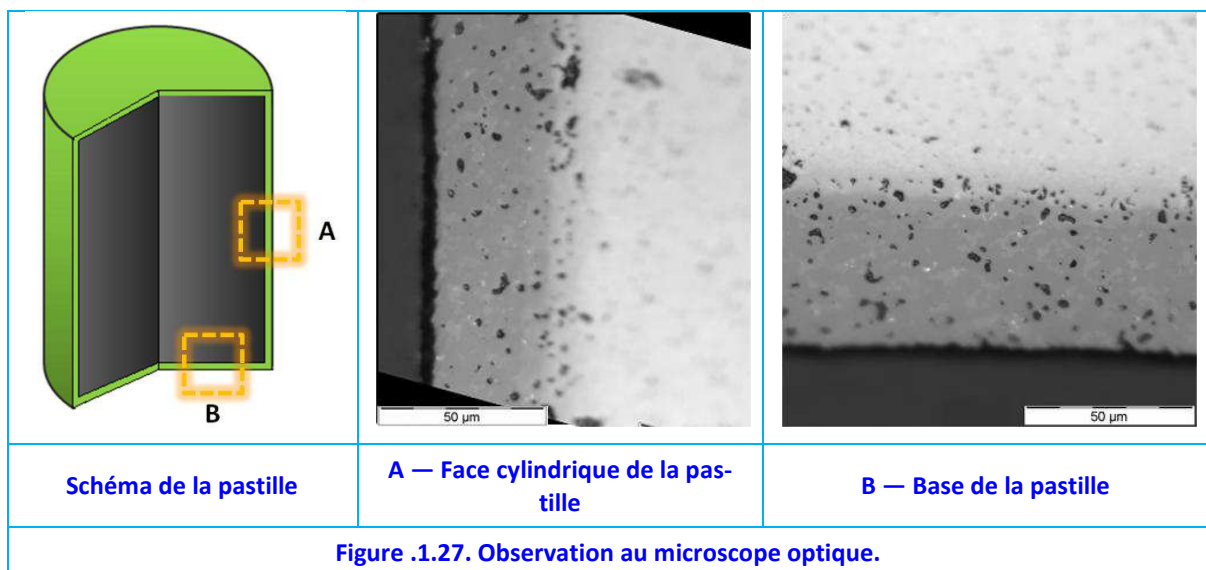
En effet, à l'interface F2- $\text{UO}_2$  la taille des grains est toujours inférieure à 2  $\mu\text{m}$  comme il est illustré sur la Figure .1.26. Cette zone de diffusion intergranulaire (indiquée DI sur la figure ci-dessus) est assez large, 7  $\mu\text{m}$  en moyenne. Cette grandeur est similaire à celle obtenue avec les poudres C1.

Une cartographie X permet d'observer cette interdiffusion, Figure .1.26. Ce type de caractérisation permet d'estimer le rapport Gd/M dans les joints de grains entre 0.10 et 0.25, cependant l'incertitude de cette technique est importante pour des zones si petites, en effet la zone d'échantillonnage est comparable aux domaines qu'on veut caractériser.





Finalement, aucune différence remarquable n'est observable entre la couche neutrophage déposée sur la face cylindrique de la pastille de celle déposée sur la base de la pastille, Figure 1.27.



#### 1.2.2.5. Essais avec des Couches Plus Épaisses

Des essais d'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée ont été menés sur la technique de dépôt la plus prometteuse (sur pastilles crues). Le résultat constaté est que l'augmentation de l'épaisseur des couches conduit à des fissurations circonférentielles à partir de 60-70 μm d'épaisseur, Figure 1.28.

Ce type de fissuration est complètement indésirable car, à la différence des fissures radiales, il signifie que la couche riche en gadolinium se décollera facilement de la surface d'UO<sub>2</sub>.

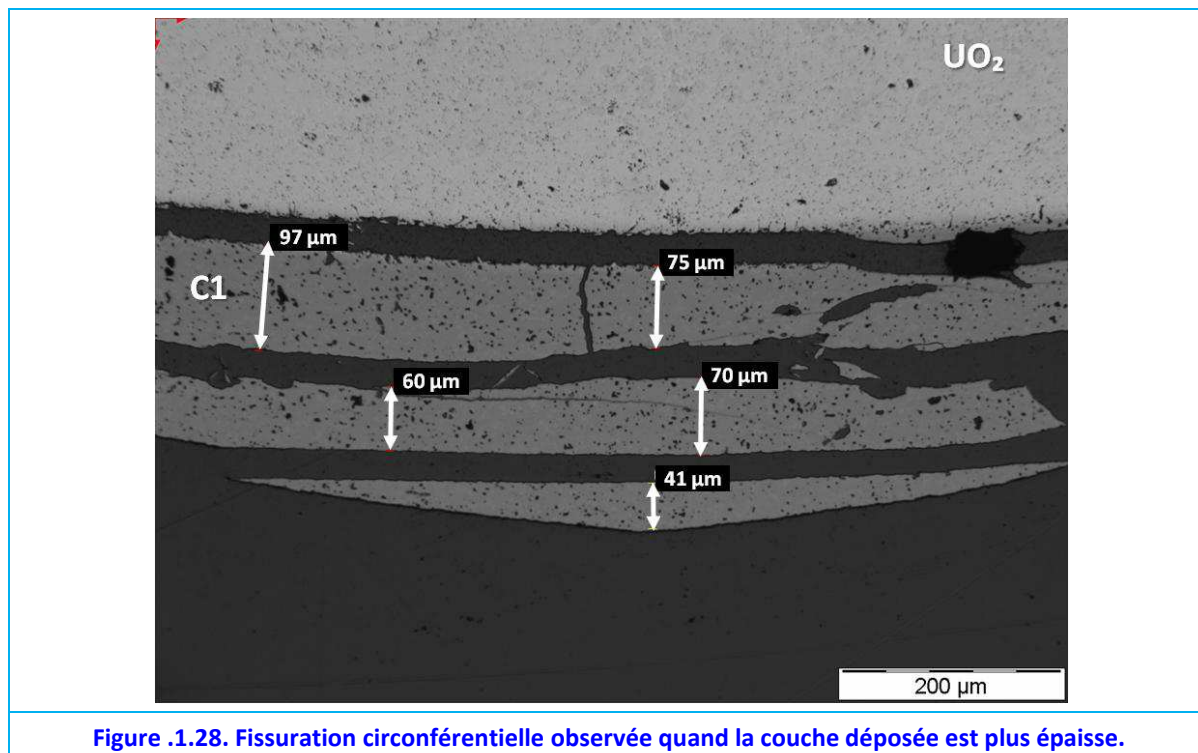


Figure .1.28. Fissuration circonférentielle observée quand la couche déposée est plus épaisse.

Deux explications possibles sont proposées :

— La première est que cette fissuration circonférentielle est due majoritairement à la technique de dépôt des poudres sur la surface. Pour augmenter l'épaisseur de la couche, la quantité de matière à déposer sur la pastille doit être augmentée. Or, cela n'est possible qu'en immergeant les pastilles plusieurs fois dans la barbotine. Cette opération pourrait dégrader la qualité du contact entre l'UO<sub>2</sub> et le mélange riche en gadolinium déjà déposé.

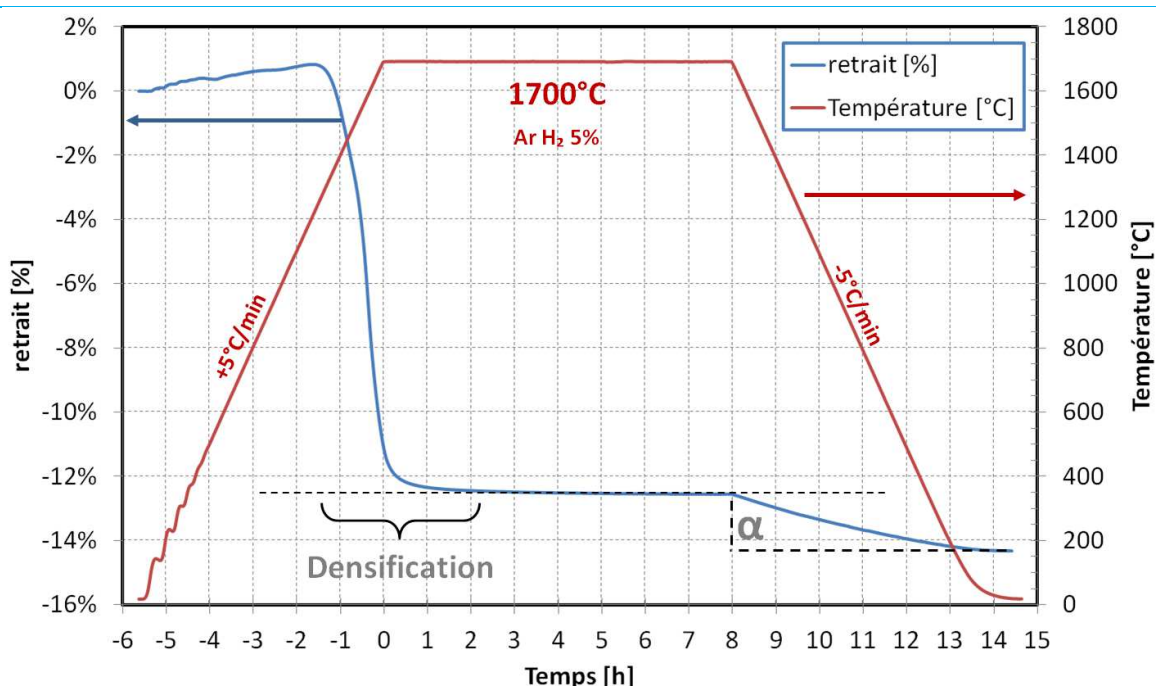
— La deuxième est que les fissures sont causées par des contraintes thermomécaniques. En effet, l'augmentation de l'épaisseur peut conduire à une augmentation des tensions tangentielles dues à des retraits différentiels lors du frittage (pendant la chauffe). Il faut tenir compte du fait que la pastille d'UO<sub>2</sub> a un retrait de l'ordre 900-1000 μm sur la longueur du rayon de la pastille pendant le frittage<sup>143</sup>. D'autre part, des possibles différences de coefficients de dilatation (pendant le refroidissement) pourraient produire des contraintes mécaniques à l'interface. L'aspect thermomécanique pourrait expliquer le fait que pour que les couches obtenues soient correctement accrochées à l'UO<sub>2</sub>, leur épaisseur doit toujours être inférieure à 60 μm.

#### .1.2.2.6. Dilatométrie du Frittage Réactif des Poudres d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>+Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

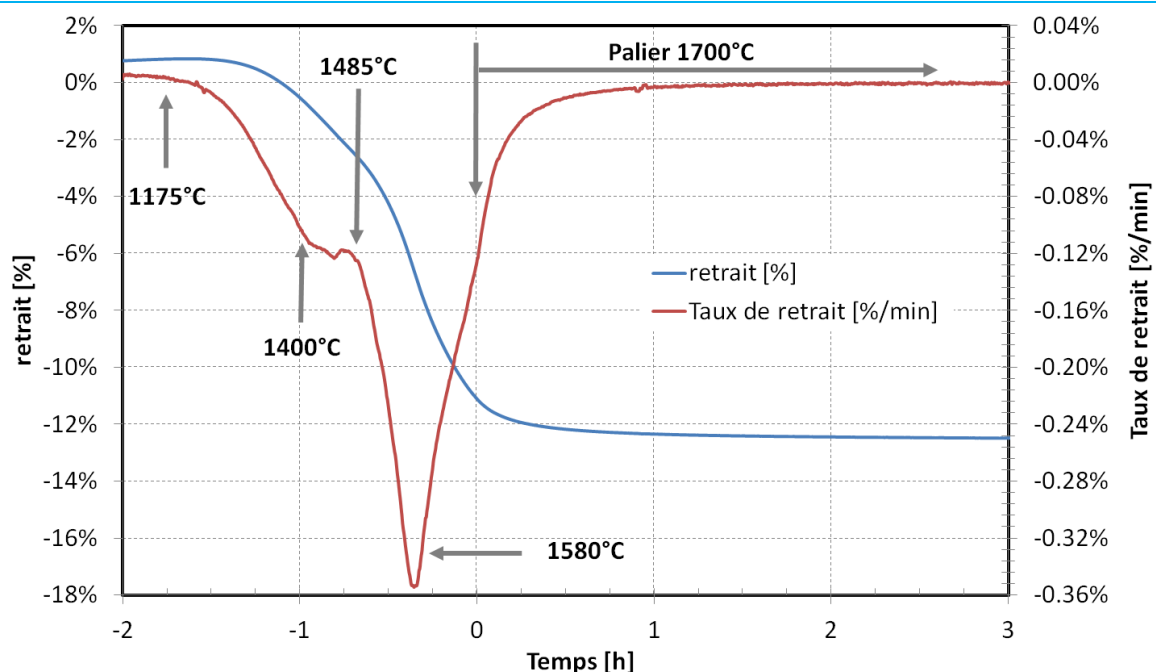
Afin d'essayer de mieux comprendre comment se développe le frittage réactif, une étude dilatométrique<sup>144</sup> a été réalisée. Cette étude a permis de montrer que le frittage réactif des poudres compactées d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>+Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous Ar H<sub>2</sub> 5% pour produire la phase C1 commence à haute température.

<sup>143</sup> En effet, le diamètre initial de la pastille crue passe 10.2 mm à 8.3 mm suite au frittage.

<sup>144</sup> Réalisés avec un dilatomètre SETARAM.



**A — Retrait [%] en fonction du temps et de la température. Le retrait total est de 14%. La dilatation thermique de la phase C1 formée est de l'ordre de 2% à 1700°C.**



**B — Détail de la densification, retrait et dérivée en fonction du temps. Le frittage commence à 1175°C. Une perturbation se produit entre 1400 et 1485°C. Le taux de retrait est maximal à 1580°C. Le retrait est fini 2h après avoir atteint le palier de 1700°C.**

**Figure .1.29. Dilatométrie pour le frittage d' $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{Gd}_2\text{O}_3$  sous  $\text{Ar H}_2$  5%, vitesse de chauffe : 5°C/min, Palier de 4h à 1700°C.**

Pendant la dilatométrie, la vitesse de chauffe a été de 5°C/min, de même pour le refroidissement. La température du palier a été de 1700°C pendant 8h.

Les résultats sont présentés en Figure .1.29. La dérivée du retrait en fonction du temps devient négative aux alentours de 1175°C, indiquant le commencement de la densification des poudres, Figure .1.29.B.

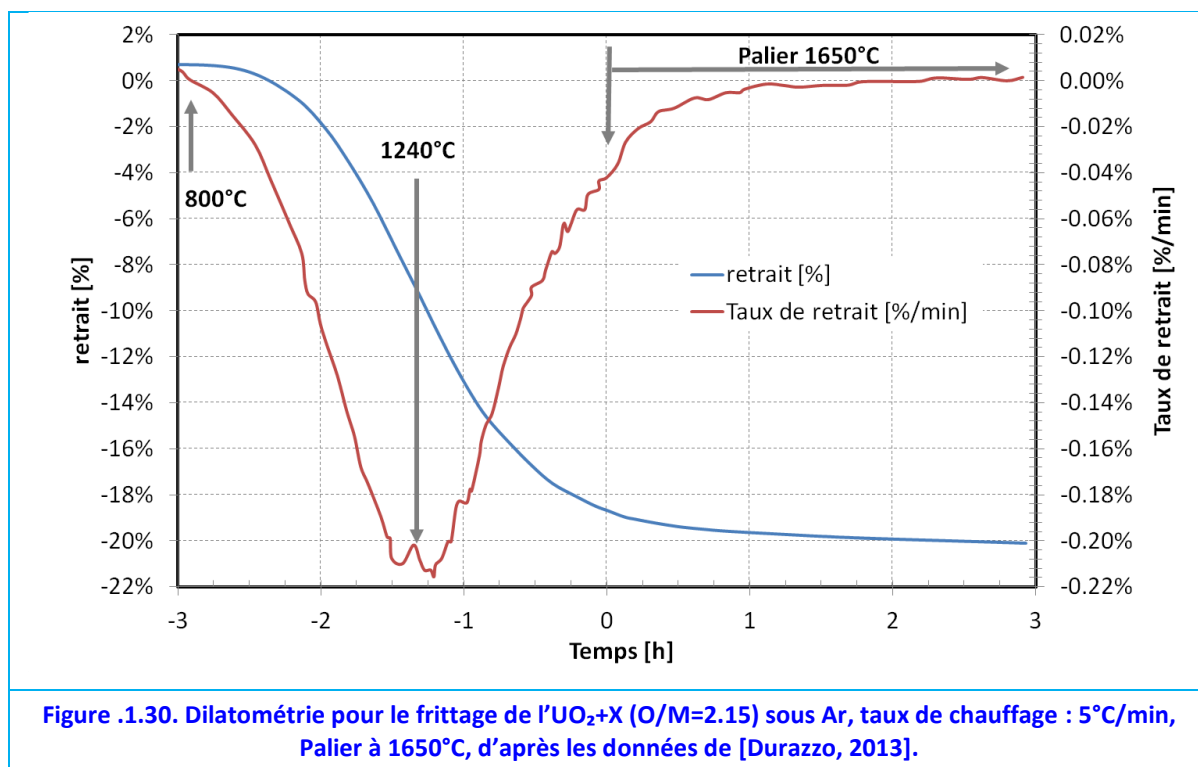
Une perturbation sur le taux de retrait est constatable entre 1400 et 1485°C que l'on peut probablement imputer à la formation de la phase C1, [Figure .1.29.B](#).

La transition de phase C-B du  $Gd_2O_3$  n'est pas observée (cf. [Chapitre 2](#)). Celle-ci devrait se produire entre 1200 et 1300°C [[Balestrieri, 1995](#)]. Or, la transition  $U_3O_8 + C-Gd_2O_3$  à C1 serait directe à 1400°C, sans formation de m- $Gd_2O_3$  intermédiaire. Ceci suggérerait des échanges chimiques entre les poudres, avant d'atteindre 1200°C, et est en accord avec le fait de retrouver une structure cubique à la fin du traitement thermique.

Il est aussi vérifié que la densification est terminée 2h après avoir atteint le palier de 1700°C, [Figure .1.29.A](#) (mais la diffusion peut continuer à l'interface  $UO_2$  - C1, [§.1.1.3.3](#)).

Enfin, estimé lors du refroidissement de la pastille C1 frittée, le coefficient de dilation est d'environ 2% entre 1700°C et 25°C. Cependant, les incertitudes expérimentales sont importantes et estimées à  $\pm 0.2\%$ <sup>145</sup>. Cette valeur est semblable à celle de l' $UO_2$  rapporté par [[IAEA, 1995](#)] à 1700°C.

La [Figure .1.30](#), présente la dilatométrie de l' $UO_2$  rapportée par [[Durazzo, 2013](#)] employant des poudres compactées d' $UO_{2+x}$  (O/M=2.15) conduite sous atmosphère d'argon. La vitesse de chauffe est toujours égale à 5°C/min. Selon ces résultats, dans le cas de l' $UO_2$  le retrait commence à 800°C et atteint son maximum vers 1240°C.



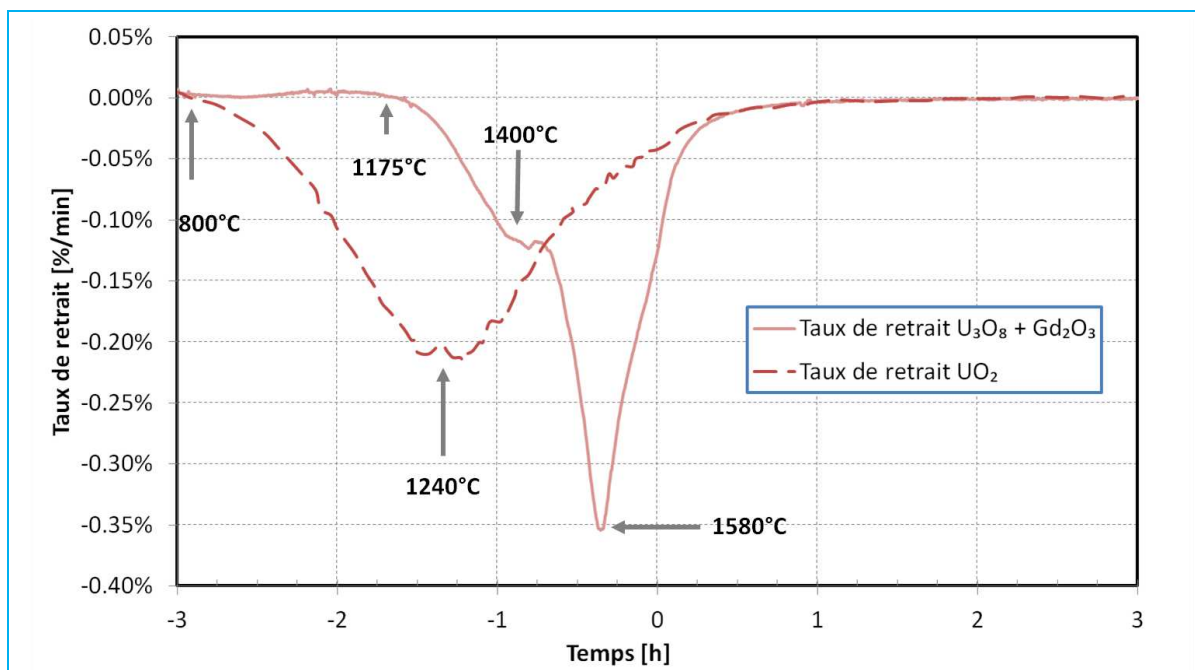
Ainsi, dans nos pastilles hétérogènes l' $UO_2$  commencerait à densifier avant que la réaction de formation de la phase C1 se produise. Afin de mieux visualiser ceci la [Figure .1.31](#) illustre les vitesses de retrait de poudres compactées d' $UO_2$  et d' $U_3O_8 + Gd_2O_3$ .

Comme on peut le voir, la densification des poudres d' $U_3O_8 + Gd_2O_3$  commence, presque en synchronisation avec la vitesse maximale de retrait de l' $UO_2$ . Ainsi, la formation et la densification de la phase C1 se produiraient quand le cœur d' $UO_2$  de la pastille hétéro-

<sup>145</sup> Il s'agit d'un dilatomètre pour frittages.

gène a quasiment atteint son état géométrique final. De plus, la haute température permettrait de relâcher certaines tensions dans les matériaux.

Ce comportement laisse supposer que les problèmes de fissuration se produisent plutôt lors du refroidissement de la pastille.



**Figure 1.31. Comparaison des vitesses de retrait des poudres d'UO<sub>2</sub> [Durazzo, 2013] et celle des poudres d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> + Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [cette étude].**

Pendant le refroidissement il faut considérer le coefficient de dilatation des matériaux,  $\alpha^{146}$ . Nos études montrent que celui-ci est du même ordre pour la phase C1 que pour l'UO<sub>2</sub> : autour de  $2 \pm 0,2\%$  à 1700°C. Cependant, nos résultats ne permettent pas de conclure sur des valeurs plus précises. Deux comportements sont attendus selon que l'expansion thermique de l'UO<sub>2</sub> est plus au moins importante que celle de la phase C1. Dans un premier cas, si l'expansion thermique de l'UO<sub>2</sub> est plus importante, alors son retrait suite au frittage sera plus important que celui de la phase C1. Ceci pourrait conduire à des fissures circonférentielles dans la couche neutrophage. Dans l'autre cas, si l'expansion thermique de l'UO<sub>2</sub> est moins importante, alors c'est la phase C1 qui réduirait son volume. Ce retrait conduirait à de fissures radiales dans la couche neutrophage.

Le fait de rencontrer un cas ou l'autre dans les échantillons fabriqués, implique qu'il y a la possibilité de trouver un point de compromis pour obtenir des pastilles libres de fissures : probablement en jouant sur les densités des pastilles crues, les rampes de températures, le temps du palier et les caractéristiques de la barbotine... mais ceci n'a pas pu être exploré dans le temps imparti de cette thèse.

La fabrication d'une pastille hétérogène semble toutefois possible, notamment avec l'utilisation d'une poudre C1 enrichie en Gd<sup>155</sup>, car pour ce vecteur isotopique les épaisseurs requises sont inférieures à 60  $\mu\text{m}$  (cf. Chapitre 3, §.4.3, page 167).

<sup>146</sup> Défini comme la variation de la longueur par rapport à la longueur initiale en fonction de la température.



### .1.3. Synthèse

La fabrication des pastilles hétérogènes telle que proposée par l'optimisation neutronique du [Chapitre 3](#) a été abordée. Compte-tenu des moyens de réalisation disponibles au Laboratoire UO<sub>2</sub>, la méthode dite de barbotine a été retenue ([§.1.2](#)).

Plusieurs combinaisons UO<sub>2</sub> fritté/cru et barbotine C1/U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> + Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à base d'éthanol ont été testées ([§.1.2.1.1](#)) :

Les caractérisations effectuées sur ces pastilles prototypes ont montré que l'utilisation de pastilles d'UO<sub>2</sub> frittées ne donne pas des bons résultats car l'adhérence de la barbotine à la surface de la pastille est insuffisante ([§.1.2.2.1](#)).

L'utilisation de pastilles d'UO<sub>2+x</sub> crues permet d'obtenir une couche neutrophages plus dense et une meilleure tenue ([§.1.2.2.2](#)). Dans tous les cas, cette couche est biphasée, même si le rapport Gd/M est supérieur à 0.8.

L'utilisation des différents types de barbotines conduit à des résultats différents, notamment l'utilisation de la barbotine C1 conduit à des couches contenant plus de porosité et de fissures radiales à l'interface avec l'UO<sub>2</sub> ([§.1.2.2.3](#)).

L'utilisation de la barbotine d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> + Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en combinaison avec des pastilles crues d'UO<sub>2</sub> donne les pastilles de meilleure qualité ([§.1.2.2.4](#)). Cependant les fabrications obtenues présentent des épaisseurs variables, certes, mais toujours inférieures à 60 µm. Ainsi, des essais pour obtenir des couches plus épaisses en répétant plusieurs fois le trempage des pastilles dans la barbotine, ont été réalisés. Les produits présentent des fissurations circonférentielles dont l'origine est difficile à déterminer ([§.1.2.2.5](#)).

Une étude de dilatométrie sur le frittage réactif des poudres d'U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> + Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (80%*m*) a montré que la densification et la formation de la phase C1 surviennent lorsque UO<sub>2</sub> a presque atteint sa configuration géométrique finale ([§.1.2.2.6](#)). Ceci est important pour expliquer la bonne tenue de la couche neutrophage. La source des fissures radiales ou circonférentielles, se trouverait dans les coefficients d'expansion thermique des matériaux,  $\alpha$ . Si  $\alpha(\text{UO}_2) > \alpha(\text{C1})$  alors des fissurations circonférentielles sont attendues, tandis que si  $\alpha(\text{UO}_2) < \alpha(\text{C1})$  on devrait observer plutôt une fissuration radiale. Malgré les études réalisées, beaucoup de variables peuvent avoir une forte influence sur cette fissuration comme, par exemple, les densités des pastilles crues et les paramètres du traitement thermique. Le fait de trouver dans certains cas un type de fracture ou l'autre montrerait qu'il est possible d'aboutir à une fabrication optimisée avec des fissurations minimales.

## .2. Evaluation du Fonctionnement en Réacteur

Les fabrications réalisées montrent que le concept est faisable au niveau du laboratoire. Dans la suite on s'intéressera au comportement en réacteur. Ainsi, des points essentiels pour le fonctionnement en réacteur ont été évalués, notamment :

— Aspect thermique. La mauvaise conductivité thermique est le point faible des solutions solides (U,Gd)O<sub>2</sub> homogènes car elle élève la température des pastilles. La question principale à évaluer est si les températures des pastilles hétérogènes sont semblables à celle des pastilles d'UO<sub>2</sub>. Si la thermique est proche de l'UO<sub>2</sub> standard, alors il n'y aura pas be-

soin de réduire l'enrichissement en  $U^{235}$  des crayons empoisonnés.

— Aspect de sûreté nucléaire. Le coefficient de réalimentation par température<sup>147</sup> des assemblages proposés sera calculé : pour être acceptable il doit être négatif comme discuté au [Chapitre 1, §.3.2.2.1](#).

Dans la suite, des éléments de réponse seront donnés pour chacun de ces aspects.

## .2.1. Etudes Thermique

Un des inconvénients majeurs des solutions solides  $(U,Gd)O_2$  est la réduction drastique de la conductivité thermique [cf. [Chapitre 1, §.4.2.1.4, page 42](#)] qui oblige une réduction de l'enrichissement en  $U^{235}$  afin de que la température centrale des pastilles dopées reste dans les limites de celles du crayon dimensionnant pour la sûreté.

### .2.1.1. Motivation

En conséquence, est-il aussi nécessaire de réduire l'enrichissement des pastilles hétérogènes qui font l'objet de cette thèse ? Ceci imposerait des pénalités neutroniques importantes sur la longueur du cycle, comme il a été montré au [Chapitre 1, §.4.2.1.4](#). Dans ce sens, le [Tableau .2.1](#) compare les pénalités combinées de l'enrichissement, de la teneur en  $Gd_2O_3$  et des pénalités neutroniques pour un cœur avec des assemblages à 40 crayons dopés de manière homogène (crayons 8% $m$   $Gd_2O_3$ ) et une gestion par  $\frac{1}{4}$ .

**Tableau .2.1. Effet de l'enrichissement en  $U^{235}$  sur la longueur de cycle**  
(cas pour 40 crayons empoisonnés de manière homogène avec un enrichissement en  $U^{235}$  de 4.9 ou 2.5%).

Cas : 40 crayons	Pénalité totale ( $\Pi_T$ )	
	4.9% $U^{235}$	2.5% $U^{235}$
0% $Gd_2O_3$	0.0%	7.5%
2% $Gd_2O_3$	1.7%	8.8%
4% $Gd_2O_3$	3.0%	9.9%
6% $Gd_2O_3$	4.6%	11.1%
8% $Gd_2O_3$	11.6%	18.8%

Ainsi, le calcul de la température centrale des pastilles a un poids économique majeur (cf. [Chapitre 1, §.3.3.2.2, page 36](#)).

La poursuite de l'étude sur l'effet d'une couche riche en gadolinium sur la température centrale des pastilles hétérogènes semble donc une motivation plus que suffisante.

Afin de déterminer les températures centrales des pastilles hétérogènes, il est nécessaire de connaître la conductivité thermique de la phase C1. Par la suite, la diffusivité thermique de C1 sera mesurée ([§.2.1.2.1](#)) et la conductivité thermique calculée ([§.2.1.2.4](#)). Seront également calculées les densités de puissance des pastilles hétérogènes ([§.2.1.3.3](#)). Ces deux jeux de données nous permettront de calculer le profil radial de température dans la pastille ([§.2.1.3.4](#)).

### .2.1.2. Détermination de la Conductivité Thermique de la Phase C1

La conductivité de la phase C1 n'est pas connue. Cependant, on peut s'attendre à ce qu'elle soit semblable à celle du c- $Gd_2O_3$  : plus faible que celle de l' $UO_2$  [[Balestrieri, 1995](#)].

<sup>147</sup> C'est-à-dire, la variation de la réactivité en fonction de la température.

La méthode de détermination de la conductivité thermique,  $\lambda$ , mise en œuvre au Département d'Etudes des Combustibles est indirecte : elle est obtenue par le produit :

$$\lambda = \kappa c_p \delta \quad \text{Équation .2.1}$$

Où,  $\kappa$  est la diffusivité thermique,  $c_p$  est la capacité thermique à pression constante et  $\delta$  est la densité du matériau. Ainsi, pour obtenir la conductivité on doit d'abord connaître la diffusivité thermique, la capacité thermique et la densité en fonction de la température.

Dans notre cas, la première grandeur sera mesurée, tandis que les deux autres seront estimées.

### .2.1.2.1. Mesure de la Diffusivité Thermique

La mesure de la diffusivité thermique d'un échantillon de phase C1 a été réalisée au LEFCA<sup>148</sup>. L'échantillon C1, appartenant au Lot E (98% DT), avait été obtenu à partir d'un mélange de poudres d' $\text{U}_3\text{O}_8$  et de  $\text{C-Gd}_2\text{O}_3$  fritté à 1700°C sous  $\text{Ar H}_2$  5% [cf. Chapitre 2, §.4.4.5].

La mesure de la diffusivité a été réalisée entre 350°C et 1400°C en employant la technique du flash laser et est décrite dans l'Annexe A3.

Les résultats ainsi obtenus permettent de déterminer la diffusivité thermique de la phase C1. Celle-ci peut être calculée selon la loi polynomiale suivante, avec un coefficient de corrélation  $R^2$  égal à 0.967 :

$$\kappa [\text{mm}^2/\text{s}] = -6.9019 \times 10^{-10} T^3 + 1.9640 \times 10^{-6} T^2 - 2.0233 \times 10^{-3} T + 1.4472 \quad \text{Équation .2.2}$$

où,  $T$  est la température en [°C]. Cette expression est valable entre 400 et 1400°C, et l'incertitude est estimée à  $\pm 5\%$ .

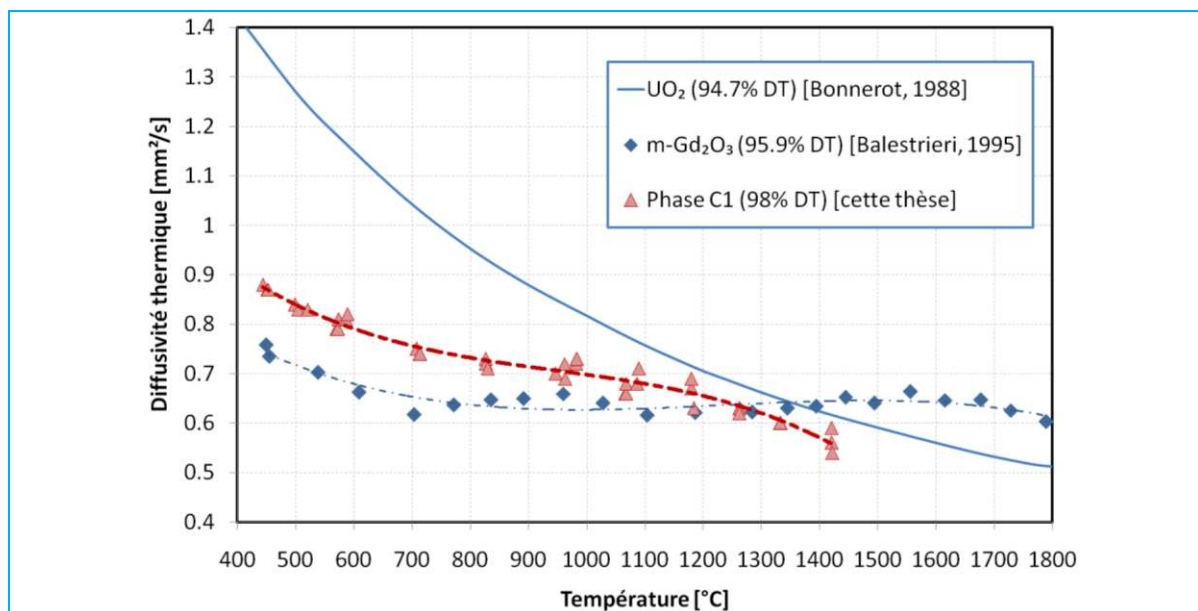


Figure .2.1. Diffusivité thermique de la phase C1 (mesure réalisée au LEFCA – dispositif PROTEE)

Les résultats obtenus sont montrés dans la Figure .2.1, ils sont également comparés à

<sup>148</sup> LEFCA : Laboratoire d'Etudes et de Fabrication de Combustibles Avancés. Bât 911, CEA Cadarache, 13108, Saint-Paul-lez-Durance.

ceux de [Bonnerot, 1988] et de [Balestrieri, 1995] pour l' $\text{UO}_2$  et le  $\text{m-Gd}_2\text{O}_3$ . Aucune différence significative n'est observée entre les mesures réalisées lors de la montée de celles effectuées lors de la descente en température, ce qui permet de statuer qu'aucune réaction irréversible n'a eu lieu.

#### .2.1.2.2. Estimation de la Capacité Calorifique

Comme déjà dit ci-dessus, la capacité calorifique de la phase C1 n'a pas été mesurée. Cependant la capacité calorifique massique de la phase C1 peut être estimée à partir des valeurs de capacité calorifique de  $\text{UO}_2$  [IAEA, 2006] et de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  [Pankratz, 1982], au moyen de la loi de mélange :

$$Cp_{C1} = \eta Cp_{\text{Gd}_2\text{O}_3} + (1 - \eta) Cp_{\text{UO}_2} \quad \text{Équation .2.3}$$

où, les capacités calorifiques sont massiques et  $\eta$  représente la fraction massique de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  dans la phase C1 (c'est-à-dire 0.80). A partir de cette considération, la capacité calorifique de la phase C1, en  $[\text{J/g } ^\circ\text{C}]$ , peut être estimée comme :

$$Cp_{C1} = -4.3338 \times 10^{-14} T^4 + 1.7853 \times 10^{-10} T^3 - 2.5654 \times 10^{-7} T^2 + 1.9431 \times 10^{-4} T + 0.28229 \quad \text{Équation .2.4}$$

Où,  $T$  est la température en  $^\circ\text{C}$ . Cette loi polynomiale, valable entre 400 et  $1600^\circ\text{C}$ , est illustrée en Figure .2.2 accompagnée par les capacités calorifiques de  $\text{UO}_2$  [IAEA, 2006], de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  [Pankratz, 1982] et celle de la phase  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$ , de teneur en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  similaire à la phase C1, [Krishnaiah, 2002][Sahu, 2009].

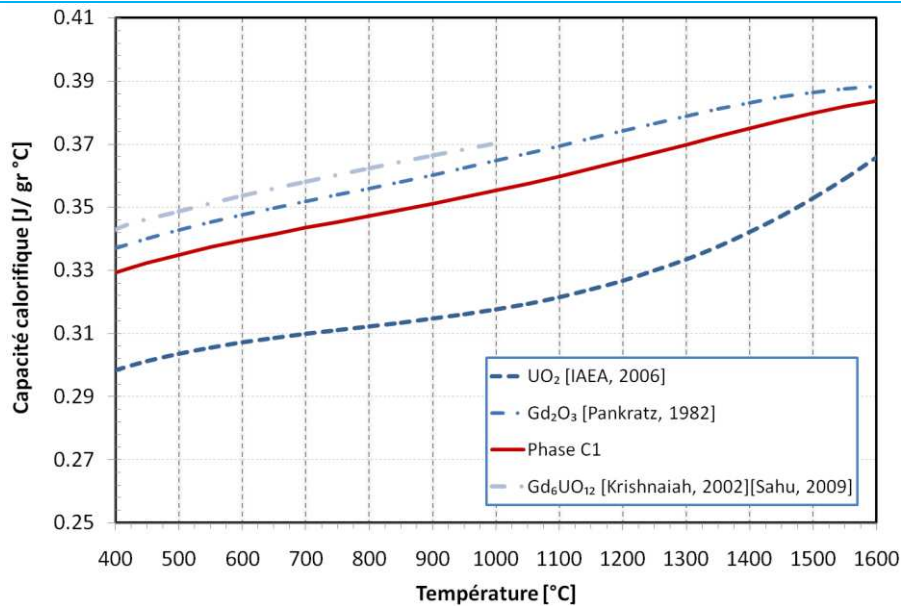


Figure .2.2. Estimation de la capacité calorifique de la phase C1.

#### .2.1.2.3. Estimation de la Variation de la Densité en Fonction de la Température

Suite aux résultats obtenus avec les dilatométries conduites dans la section §.1.2.2.6, page 194, on peut estimer la variation de la densité de la phase C1 comme :

$$\delta_{C1} [\text{g cm}^{-3}] = -5.7592 \times 10^{-8} T^2 - 2.4303 \times 10^{-4} T + 8.0413 \quad \text{Équation .2.5}$$

avec la densité en  $[\text{g cm}^{-3}]$  et la température en  $^\circ\text{C}$ . La validité de cette expression s'étend entre  $25^\circ\text{C}$  et  $1650^\circ\text{C}$ .

#### .2.1.2.4. Calcul de la Conductivité Thermique de C1

Finalement, la conductivité thermique de la phase C1, est calculée en appliquant les lois polynomiales obtenues pour la capacité calorifique, la diffusivité et la densité avec l'Équation .2.1,

$$\lambda = \kappa c_p \delta$$

Ainsi la conductivité thermique est calculée comme :

$$\lambda_{c1} [\text{W/m } ^\circ\text{C}] = -1.7321 \times 10^{-9} T^3 + 4.8772 \times 10^{-6} T^2 - 4.8877 \times 10^{-3} T + 3.6629 \quad \text{Équation .2.6}$$

avec  $400 < T < 1400$  °C. Les incertitudes absolues sont évaluées à moins de 15%. La Figure .2.3 illustre cette loi et la compare à celle de l'UO<sub>2</sub>. La valeur de la conductivité thermique du composé C1 est proche de celle des solutions solides à 15%p Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cf. Chapitre 1, §.4.2.1.2)

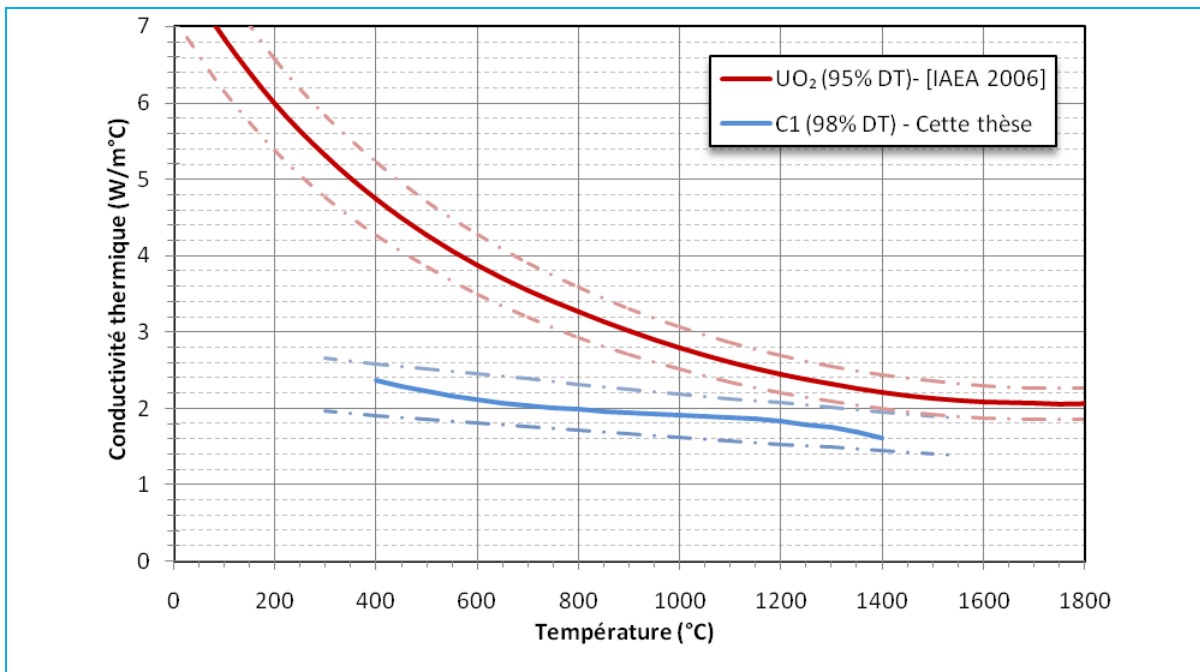


Figure .2.3. Conductivité thermique de la phase C1, et incertitudes. En rouge la conductivité thermique de l'UO<sub>2</sub> d'après [IAEA, 2006].

Dans la suite seront calculées les densités de puissance dans les pastilles hétérogènes.

#### .2.1.3. Calculs Thermiques

Deux aspects sont à considérer du point de vue de la thermique des assemblages. D'une part la distribution de puissance entre les différents crayons et d'autre part la distribution de puissance dans les crayons. Le premier aspect est quantifié par le facteur de pic, défini comme,

$$F_i = \frac{P'_i}{P'_M} \quad \text{Équation .2.7}$$

où,  $P'_i$  est la puissance linéique du crayon  $i$ ,  $P'_M$  est la puissance linéique moyenne des crayons de l'assemblage. Cette dernière grandeur se situe autour de 160 W/cm pour le réacteur EPR™.



La Figure .2.4 montre les facteurs de pic d'un assemblage constitué uniquement de crayons d' $\text{UO}_2$ . Le crayon le plus chaud a un facteur de pic de 1.05 tandis que le plus froid de 0.96. Les crayons plus chauds se trouvent près des tubes guides, TG, ceci étant dû à une meilleure thermalisation des neutrons dans ces cages d'eau (cf. Chapitre 1, §.1.2). Il est souhaitable que cette distribution soit le plus homogène possible.

Le deuxième aspect est caractérisé par la distribution de température dans la pastille dont l'importance a déjà été discutée au début de cette section.

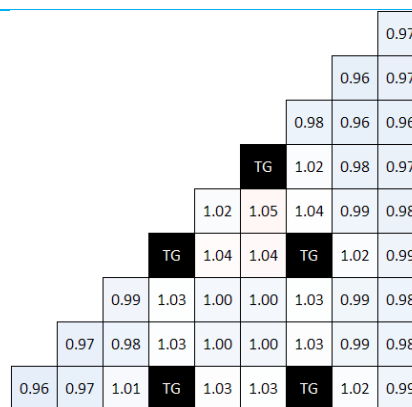


Figure .2.4. Facteurs de pic d'un assemblage  $\text{UO}_2$  standard, obtenu avec APOLLO 2.8 lors de cette thèse. (représentation de  $\frac{1}{8}$  d'assemblage)

### .2.1.3.1. Distribution des Puissances dans les Assemblages en Fonction du Taux de Combustion

L'hétérogénéité des crayons dans l'assemblage peut être propice à l'apparition de point chauds (pastilles d' $\text{UO}_2$ ) et de point froids (pastilles dopées). Ceci est d'autant plus vrai en début de vie, quand l'effet d'autoprotection du gadolinium sur les pastilles enrobées est le plus fort. Ces hétérogénéités au niveau de l'assemblage sont complètement lissées à partir de 15 GWj/tU, comme cela est confirmé par la Figure .2.5, obtenue à partir de calculs avec APOLLO 2.8.

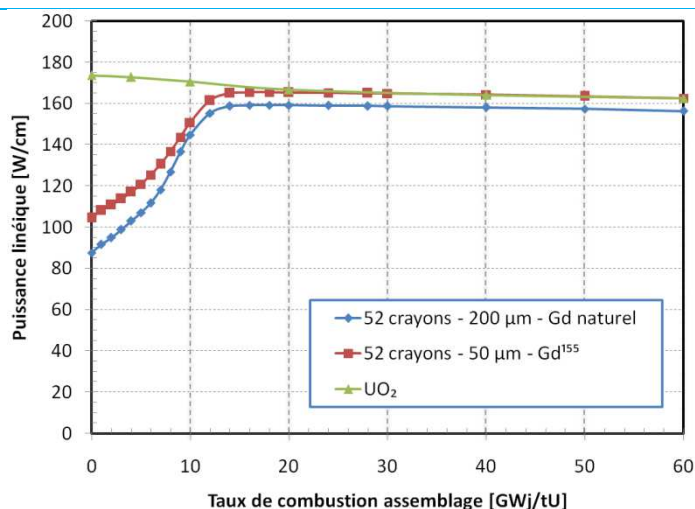


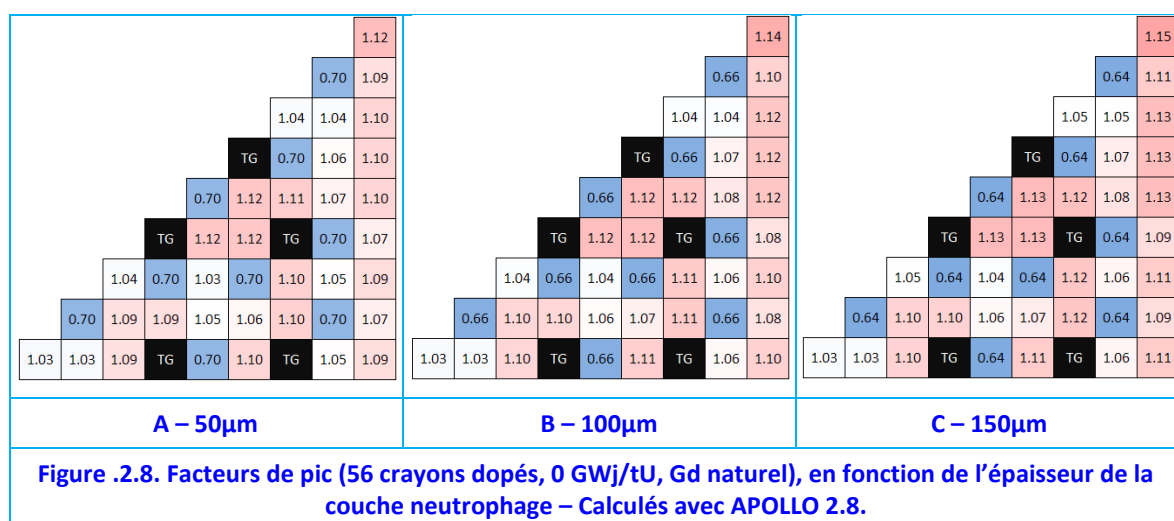
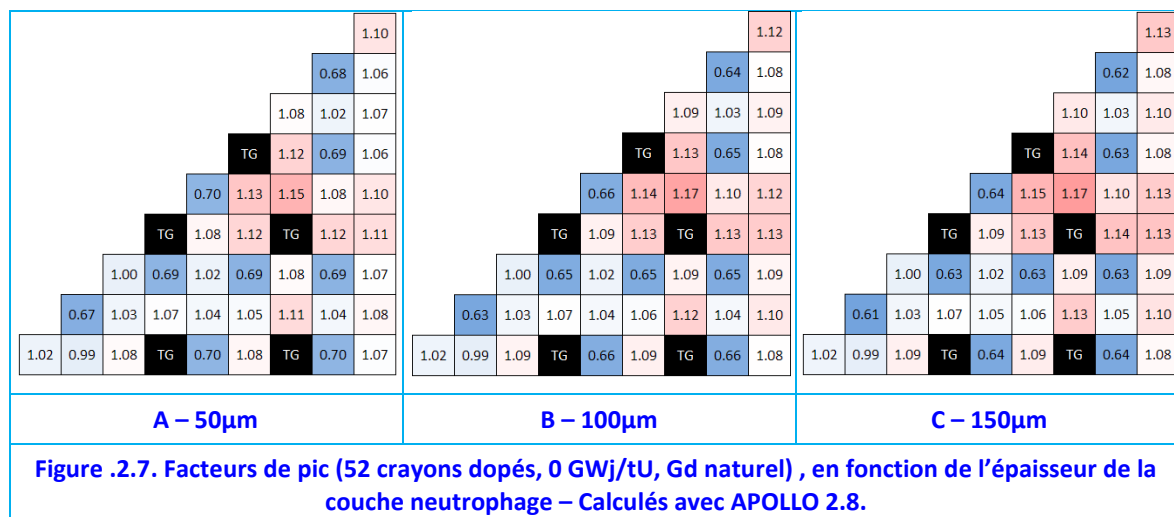
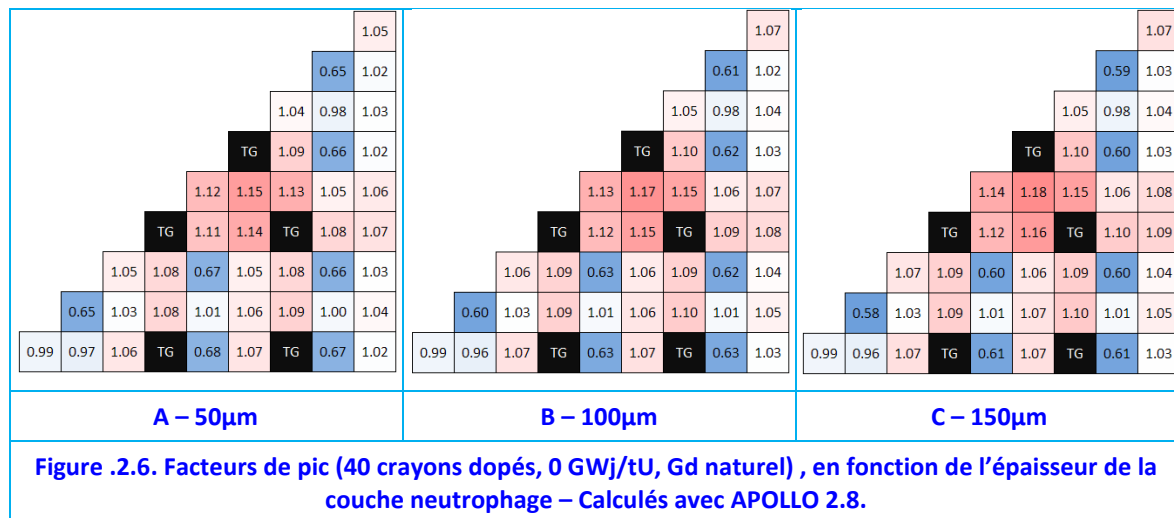
Figure .2.5. Evolution de la puissance linéique produite (obtenue avec APOLLO 2.8) pour un crayon enrobé de phase C1 en fonction du taux de combustion de l'assemblage (le crayon se situe entre deux TG) et comparaison avec un crayon  $\text{UO}_2$  - 4.9%  $\text{U}^{235}$ .

### .2.1.3.2. Distribution des Puissances dans les Assemblages en Début de Vie

Comme le début de vie de l'assemblage est celui qui présente le plus d'hétérogénéité dans la distribution de puissance, le code APOLLO 2.8 a été employé pour les évaluer dans les assemblages proposés lors du Chapitre 3.

Les distributions de puissance produite dans les assemblages, sont données sur les figures

ci-dessous pour  $\frac{1}{8}$  d'assemblage pour les cas : 40, 52 et 56 crayons enrobés par des couches C1 à base de Gd naturel.



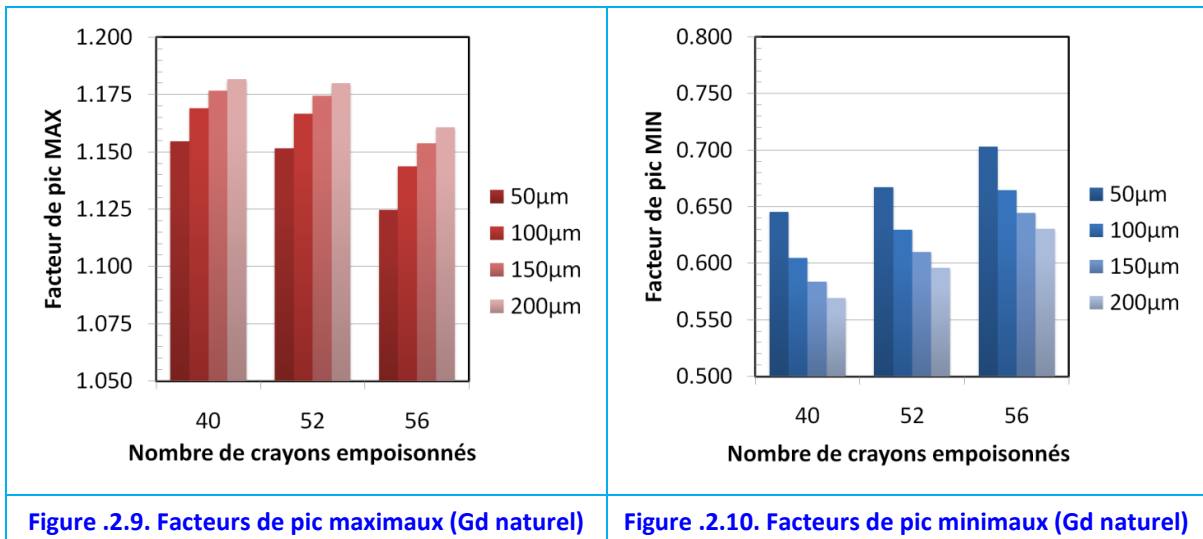
Deux effets opposés sont constatés :

— Une dégradation de la distribution de puissance (augmentation des écarts entre les facteurs de pic des crayons) au niveau de l'assemblage du fait de l'augmentation de

l'épaisseur de la couche neutrophage et,

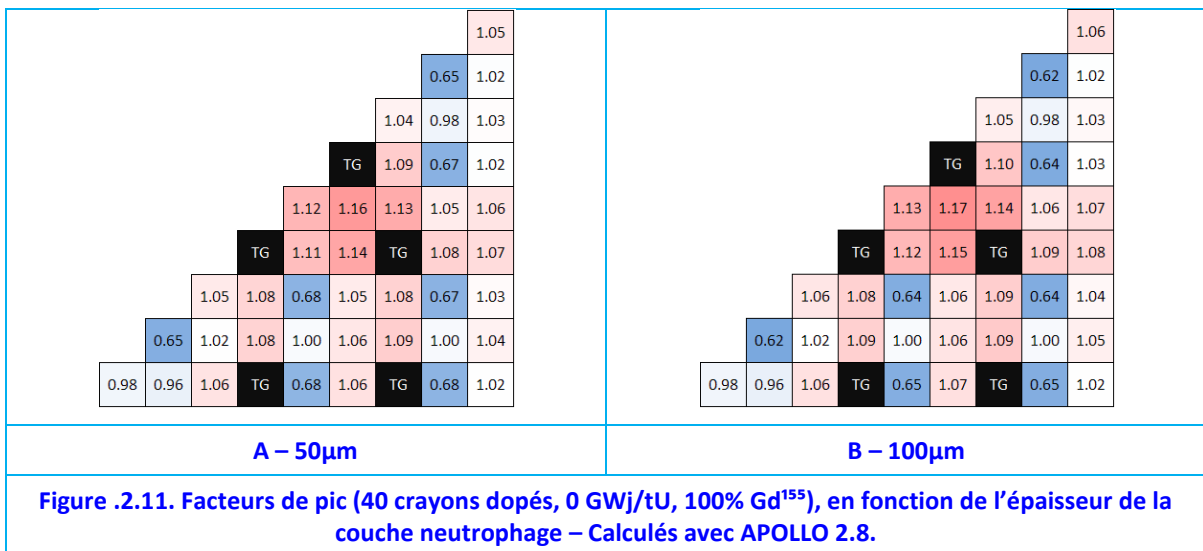
— Une amélioration de la distribution de puissance en augmentant le nombre de crayons empoisonnés dans l'assemblage.

Les écarts entre les facteurs de pics des points chauds et des points froids varient entre 0.42 (cas 56 crayons – 50  $\mu\text{m}$ ) et 0.61 (cas 40 crayons – 200  $\mu\text{m}$ ), (différences entre la [Figure .2.9](#) et la [Figure .2.10](#)). Ainsi, du point de vue thermique, les meilleures configurations sont obtenues avec un nombre élevé de crayons enrobés<sup>149</sup> et les couches les plus fines.

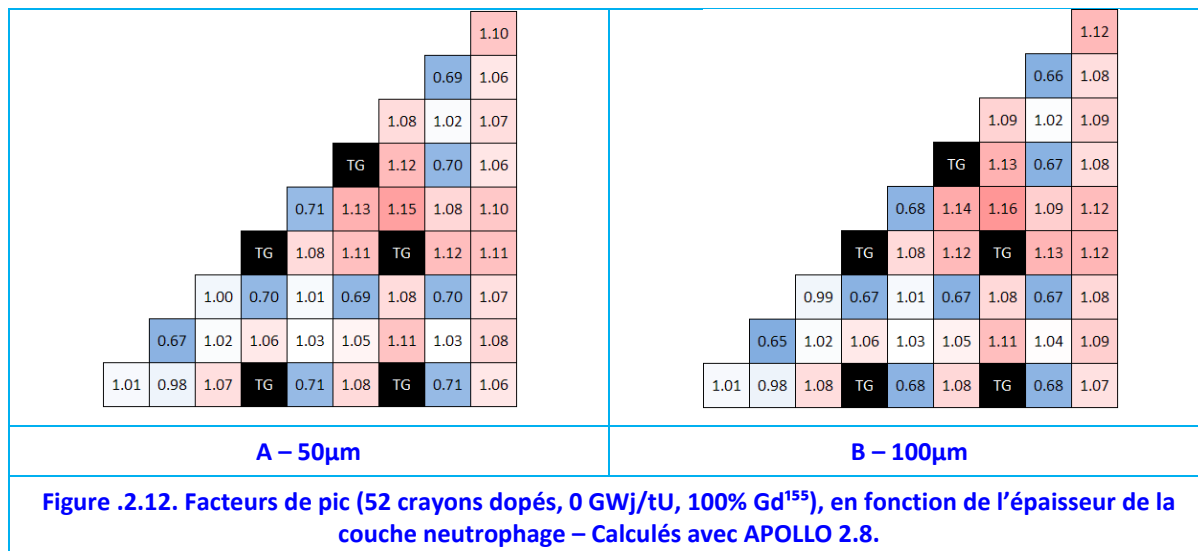


L'utilisation de Gd enrichi en  $\text{Gd}^{155}$  a aussi été étudiée pour les cas 40 et 52 crayons empoisonnés.

Il a été trouvé que les écarts de puissance entre les points les plus chauds et les plus froids pour les configurations enrichies en  $\text{Gd}^{155}$  varient entre 0.547 (cas 40 crayons – 100  $\mu\text{m}$ ) et 0.478 (cas 52 crayons – 50  $\mu\text{m}$ ). La [Figure .2.11](#) et la [Figure .2.12](#) montrent peu de variations par rapport aux figures obtenues pour le gadolinium naturel.



<sup>149</sup> Ceci est vrai parce que le nombre de crayons enrobés est très important, ainsi une augmentation du nombre de crayons dopés permet d'homogénéiser l'assemblage.



**Figure .2.12. Facteurs de pic (52 crayons dopés, 0 GWj/tU, 100% Gd<sup>155</sup>), en fonction de l'épaisseur de la couche neutrophage – Calculés avec APOLLO 2.8.**

Enfin, on peut conclure que l'utilisation d'un vecteur isotopique riche en Gd<sup>155</sup> améliore légèrement la distribution de puissance au niveau de l'assemblage mais ne change pas sensiblement les scénarios comme on peut le constater à partir du [Tableau .2.2](#)<sup>150</sup>.

**Tableau .2.2. Effet de l'enrichissement en Gd<sup>155</sup> sur les facteurs de pic (0 GWj/tU).**

Cas			Max.	Min.	Ecart max.
40 crayons empoisonnés	50 µm	Gd naturel	1.155	0.645	0.509
		Gd <sup>155</sup>	1.156	0.651	0.505
	100 µm	Gd naturel	1.169	0.605	<b>0.564</b>
		Gd <sup>155</sup>	1.169	0.622	0.547
52 crayons empoisonnés	50 µm	Gd naturel	1.151	0.667	0.484
		Gd <sup>155</sup>	1.152	0.674	<b>0.478</b>
	100 µm	Gd naturel	1.167	0.630	0.537
		Gd <sup>155</sup>	1.164	0.647	0.517

### **.2.1.3.3. Distribution de puissance dans les pastilles**

Pour obtenir le profil de température il ne manque que la distribution de puissance à l'intérieur des pastilles empoisonnées.

Le nombre de crayons enrobés de C1 étant élevé, seul deux cas d'intérêt seront étudiés :

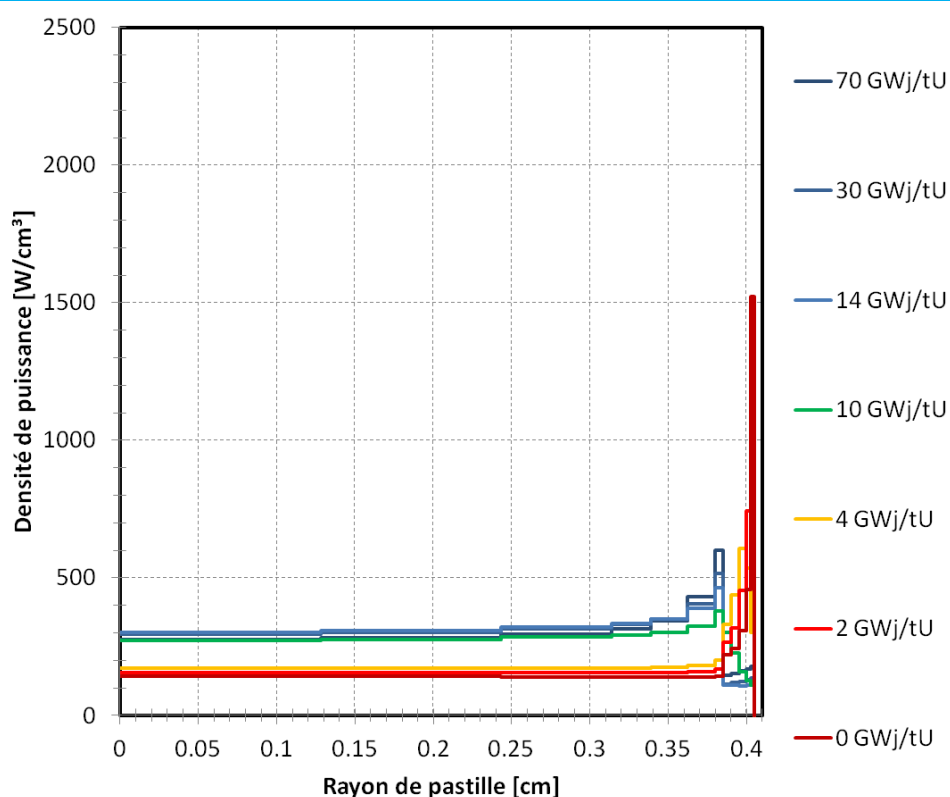
- 52 crayons – épaisseur de la couche de 200 µm – gadolinium naturel et,
- 52 crayons – épaisseur de la couche de 50µm – Gd<sup>155</sup>

Ces deux cas présentent un effet similaire du point de vue de l'apport d'antiréactivité. Cependant, du point de vue de la thermique il y a certaines différences mineures, mises en évidence sur la [Figure .2.13](#). Dans tous les cas calculs on retient les caractéristiques géométriques du combustible présentées lors du [Chapitre 3](#).

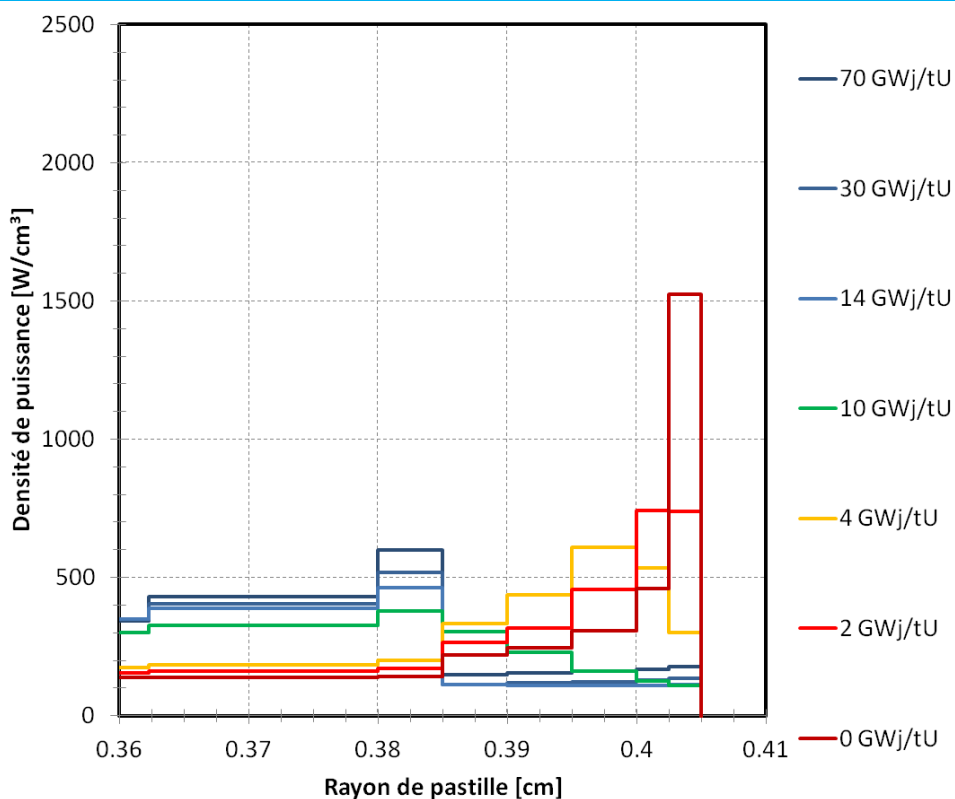
Au début du cycle, la couche C1 présente une densité de puissance importante : ceci est dû aux réactions nucléaires de capture du Gd<sup>155</sup> et Gd<sup>157</sup>. Pour le gadolinium naturel, la densité de puissance, atteint des valeurs cinq fois supérieures à celles du reste de la pastille. Pour le Gd<sup>155</sup>, cette différence est encore plus marquée : environ dix fois la densité

<sup>150</sup> Ces valeurs considèrent la puissance produite, qui est légèrement différente de la puissance déposée dans les assemblages.

de puissance moyenne, du fait d'un taux de capture plus important. Notons ici que cette densité est produite sur un volume très fin, notamment pour le cas enrichi en  $Gd^{155}$ , car l'épaisseur est de seulement 50  $\mu m$ . Cependant, la plupart de cette puissance sous forme de rayons gamma n'est pas déposée dans la pastille mais dans l'ensemble du réacteur.



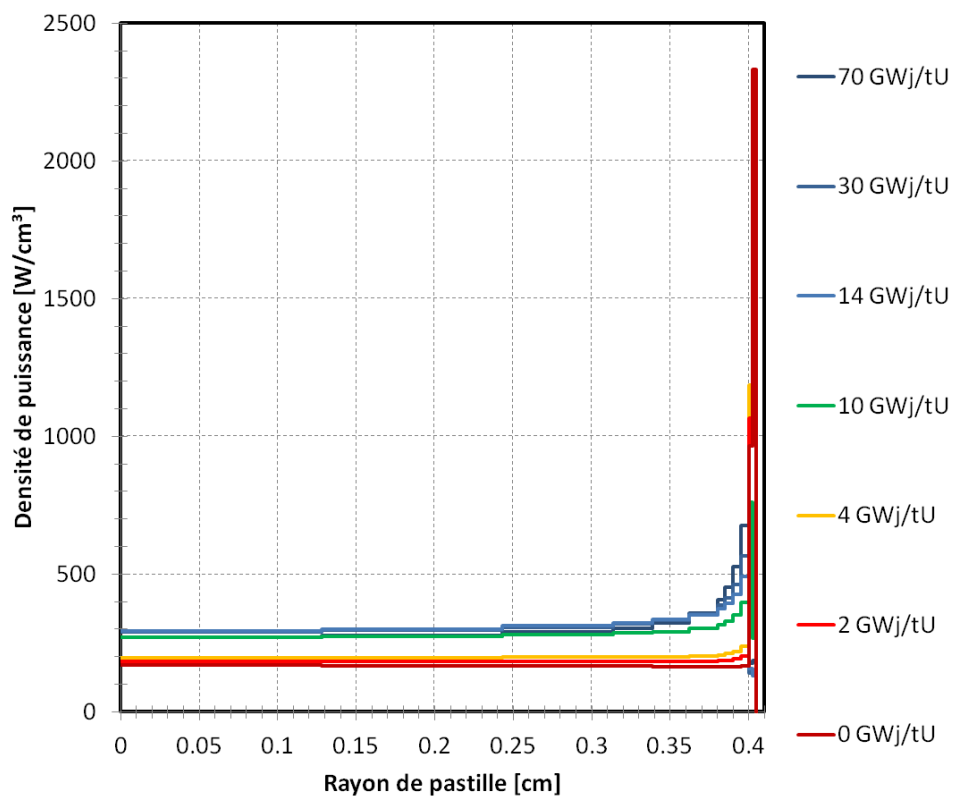
A - Cas : 52 crayons – 200  $\mu m$  – gadolinium naturel



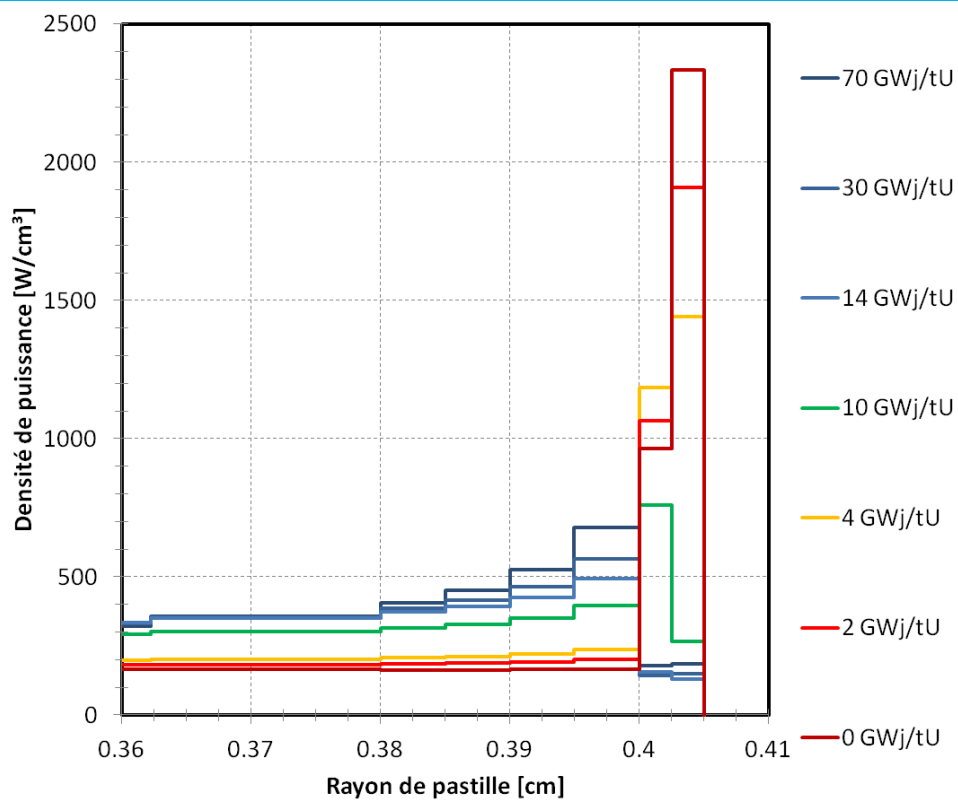
B – Détail périphérie de A.



**Figure .2.13. Densité de puissance en fonction du rayon de la pastille et du taux de combustion à partir des calculs conduits avec APOLLO 2.8.**



**C - Cas : 52 crayons – 50 $\mu\text{m}$  – 100%  $\text{Gd}^{155}$**



**D - Détail périphérie de C.**

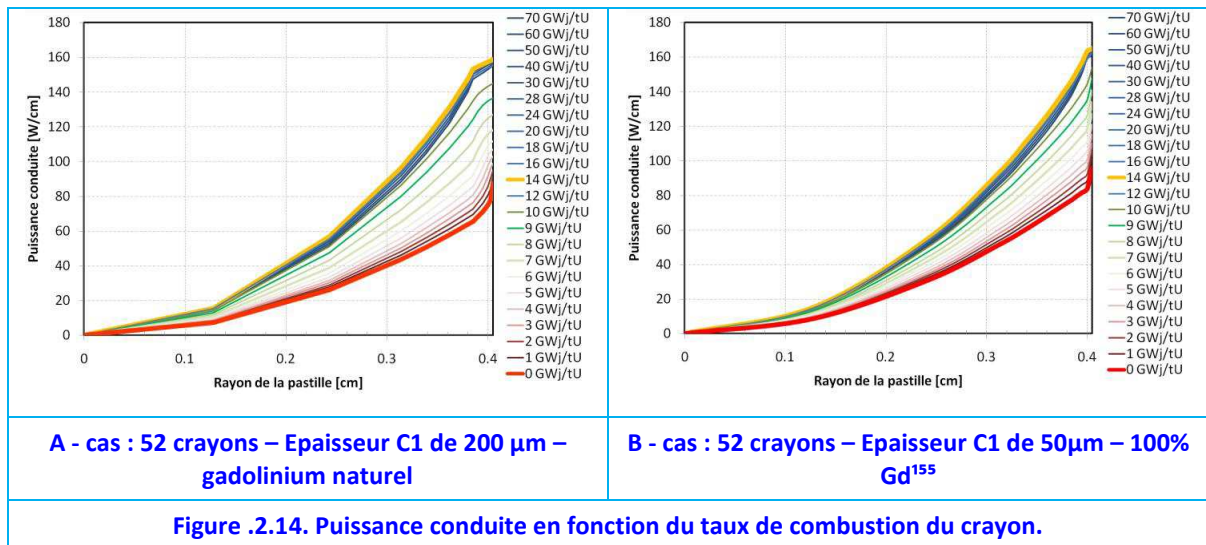
**Figure .2.13. Densité de puissance en fonction du rayon de la pastille et du taux de combustion à partir des calculs conduits avec APOLLO 2.8.**

Au fur et à mesure que le taux de combustion augmente et que les isotopes absorbants du gadolinium sont épuisés, la densité de puissance se réduit rapidement dans les couronnes périphériques neutrophages et le centre fissile de la pastille commence à produire de plus en plus de chaleur. Ce changement est presque complet vers 10 GWj/tU<sup>151</sup>. Au-delà, la pastille présente une distribution de puissance thermique similaire à celle des pastilles d'UO<sub>2</sub> standards, sauf par la couronne C1 où la génération de puissance est minime, Figure .2.13.

L'intégration de la densité de puissance permet d'obtenir le flux total de chaleur conduit, en fonction du rayon de la pastille, tel que montré sur la Figure .2.14. Ces figures considèrent que toute la puissance gamma est déposée dans la pastille, là où elle est produite. C'est une supposition conservatrice, en réalité il y a moins de chaleur conduite dans ces pastilles du fait de la transmission de chaleur par radiation. En début de cycle, quand le Gd n'as pas encore été consommé, environs 10% de la puissance de la pastille est dissipée sous forme de rayons gamma créés suite à des captures dans les couches périphériques. Cette différence a tendance à disparaître vers la fin du premier cycle, quand tout le Gd a été consommé.

Il s'avère que, pour les deux cas étudiés, le maximum de puissance dégagée par les pastilles enrobées est d'environ 160 W/cm. Ce maximum est atteint vers 14 GWj/tU<sup>152</sup> et change très peu jusqu'à la fin de vie aux environs de 70 GWj/tU.

Une autre remarque est que la puissance totale dégagée, en fonction du taux de combustion, est similaire dans les deux cas, Figure .2.14.



#### .2.1.3.4. Calcul du Profil de Température

L'obtention des profils de températures a été réalisée en employant le code TERMICA. Celui-ci a été développé dans le cadre de cette thèse pour pouvoir introduire les valeurs de conductivité thermique de la phase C1, l'évolution de la conductivité thermique de UO<sub>2</sub> en fonction du taux de combustion moyen de la pastille et de la température et la distribution de densité de puissance caractéristique de ce concept.

<sup>151</sup> Taux de combustion de l'assemblage, le taux de combustion des pastilles est de 7.4-7.8 GWj/tU à ce moment.

<sup>152</sup> Taux de combustion de l'assemblage, le taux de combustion des pastilles est de 11.5-11.9 GWj/tU.

TERMICA résout le problème de la température en employant la méthode des différences finies sur l'équation du transfert de la chaleur [Incropera, 2007] en coordonnées cylindriques,

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( \lambda r \frac{dT}{dr} \right) + q_v = 0 \quad \text{Équation .2.8}$$

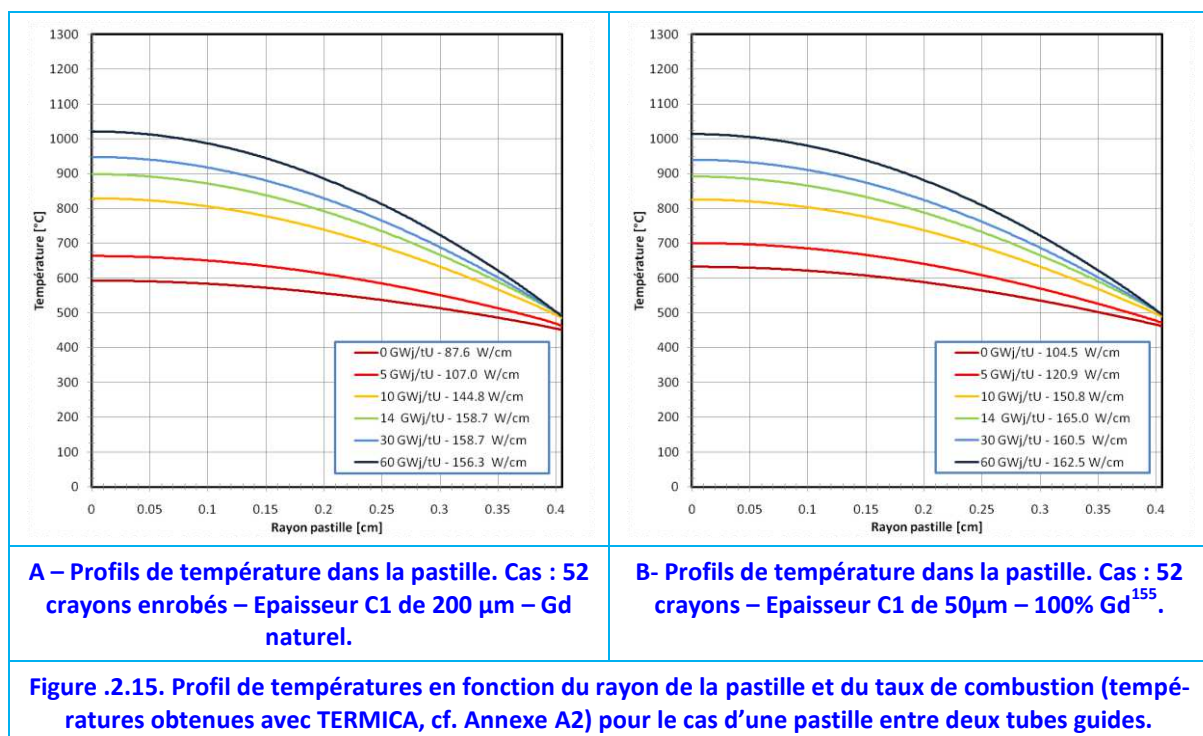
Où,  $r$  est le rayon de la pastille,  $\lambda$  la conductivité thermique des matériaux en fonction de la température  $T$  et  $q_v$  la densité de puissance.

Toutes les hypothèses de calcul, ainsi qu'une description mathématique du problème sont présentes en Annexe A2. Toutefois, les hypothèses fondamentales sont :

- L'indépendance de la conductivité thermique de C1 avec le taux de combustion.
- La dépendance de la conductivité thermique d'UO<sub>2</sub> avec le taux de combustion moyen de la pastille.
- La dépendance de la température de la surface de la pastille imposée par la puissance linéique du crayon.

Les résultats obtenus pour les deux cas d'étude sont présentés en Figure .2.15.

Les températures ont été calculées en fonction des densités de puissances données à l'aide d'APOLLO 2.8<sup>153</sup> en fonction du taux de combustion de l'assemblage pour un crayon situé entre deux tubes guides<sup>154</sup>.



Initialement, les températures sont relativement faibles, inférieures à 700°C, et augmentent avec le taux de combustion. Cette augmentation de la température avec le taux de combustion (Figure .2.15, A et C) est due à deux facteurs :

- L'augmentation de la chaleur produite dû à l'amenuisement du gadolinium et,

<sup>153</sup> Bien que le profil de densité de puissance soit donné pour 12 couronnes, le calcul réalisé avec TERMICA considère 350 couronnes.

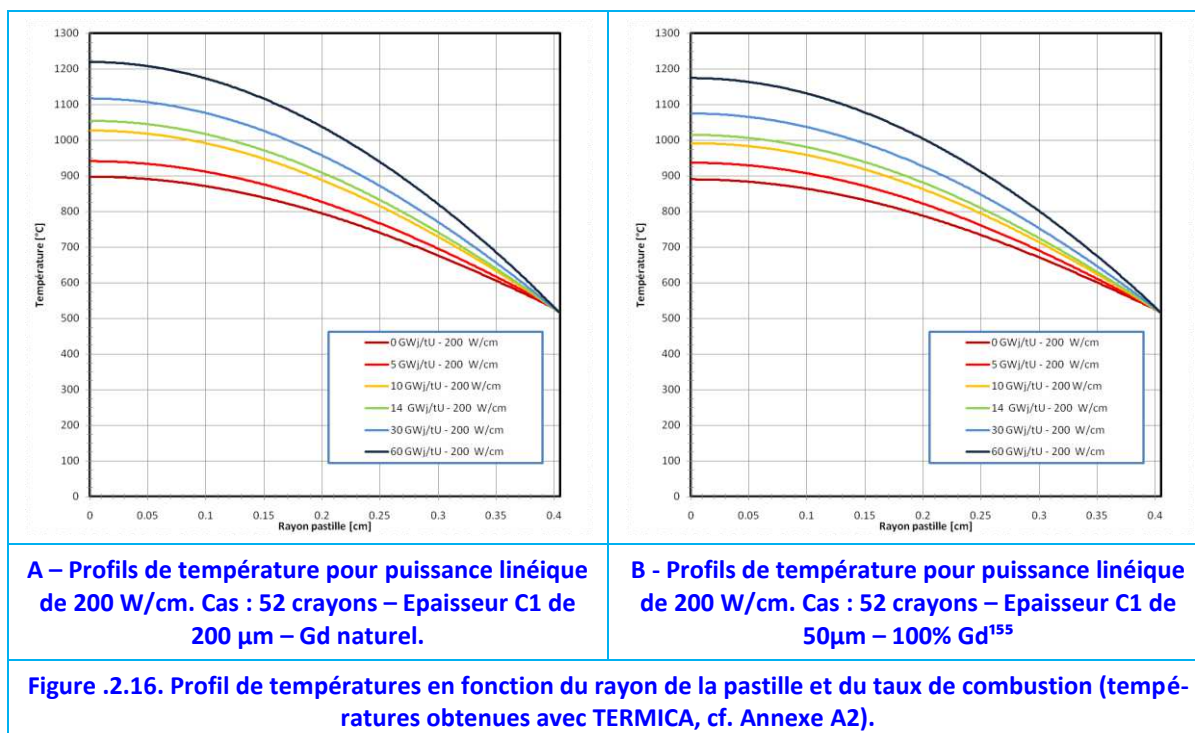
<sup>154</sup> Position [5,5].

- La dégradation de la conductivité thermique du dioxyde d'uranium avec le taux de combustion.

Le premier effet est majoritaire entre 0 et 14 GWj/tU, tandis que le deuxième devient le principal au-delà de 14 GWj/tU.

D'après ces calculs, le scénario le plus pénalisant du point de vue de la pastille se trouve vers la fin de vie de l'assemblage, quand la conductivité thermique de l' $\text{UO}_2$  est la plus dégradée, cf. [Annexe A2](#). Ceci est aussi le cas pour les assemblages d' $\text{UO}_2$  standards [Bailly, 1996]<sup>155</sup>. Toutefois, la température de travail de la couche C1 est comprise entre 450 et 500°C.

Afin de mieux comparer les profils et les cas entre eux, un calcul a été conduit avec une même puissance linéique de 200 W/cm<sup>156</sup>. Celle-ci est illustrée en [Figure .2.16](#).



Bien que les profils soient très similaires, une petite différence est constatée. A partir de 15 GWj/tU, la température centrale des pastilles enrichies en Gd<sup>155</sup> est une cinquantaine de [°C] plus faible. Cette différence est due à une épaisseur de couche de phase C1 plus fine (50 µm au lieu de 200 µm), car même irradié, la conductivité thermique de l' $\text{UO}_2$  est supérieure à celle de la phase C1 vierge.

### .2.1.3.5. Températures au Centre de la Pastille

Une fois dans le réacteur avec une gestion par cycles, les assemblages sont situés dans différentes positions du cœur. Ainsi, la puissance des assemblages peut varier. En général cette puissance se situe entre 150 W/cm et 250 W/cm, voire 300 W/cm dans les points chauds du réacteur.

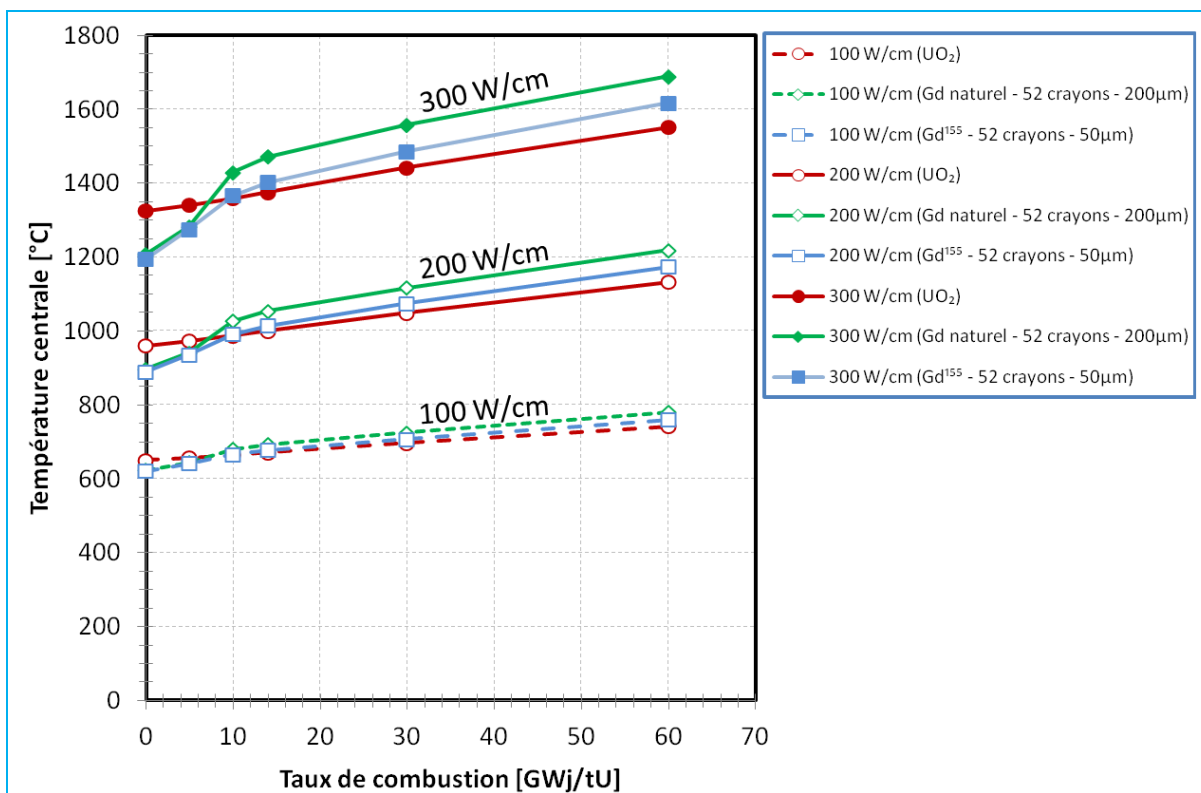
<sup>155</sup> Dû à l'influence de la porosité, du rapport O/M, de la teneur en PF (en solution), la création de défauts ponctuels, la fissuration de la pastille,

<sup>156</sup> Il faut noter que pour les faibles taux de combustion, une partie de cette puissance est évacuée sous forme de radiation gamma, et ne contribue pas à l'augmentation de la température. Cela se traduit par des températures légèrement plus faibles que celles montrés dans les figures.

Une étude paramétrique a été conduite afin de comparer les températures centrales des pastilles en fonction de la puissance linéique et du taux de combustion en prenant en compte les densités de puissance dans chaque cas, [Figure .2.17](#).

Pour des puissances linéiques de 100 W/cm, les températures centrales se situent entre 600 et 800°C à tout moment. A 200 W/cm, elles montent jusqu'à 850-1250°C. Dans les points chauds, c'est-à-dire à 300 W/cm, les températures varient entre 1200°C à 0 GWj/tU et 1700°C à 60 GWj/tU. En moyenne la température centrale augmente entre 3.5 et 4.6°C par [W/cm] ajouté.

Les résultats montrent que les températures centrales des pastilles enrobées sont comparables à celles des pastilles d'UO<sub>2</sub>, surtout à faible puissance : les écarts ne dépassent pas les 30°C à 100 W/cm. Dans le pire des scénarios cette différence est de seulement +135°C (à 300 W/cm et fort taux de combustion) pour le gadolinium naturel, et de +65°C pour le Gd<sup>155</sup> (toujours au centre de la pastille).



**Figure .2.17. Température centrale pour UO<sub>2</sub> et les cas « 52 crayons enrobés – Epaisseur C1 de 200 µm – gadolinium naturel » et « 52 crayons enrobés – Epaisseur C1 de 50µm – 100% Gd<sup>155</sup> », pour 3 puissances linéique différentes en fonction du taux de combustion dans les pastilles (températures obtenues avec TERMICA). Ce calcul considère que toute la puissance gamma est déposé là où elle a été créée.**

Par contre, à faible taux de combustion (<10 GWj/tU) les pastilles enrobées ont des températures centrales plus faibles que les pastilles d'UO<sub>2</sub>. En effet, à faibles taux de combustion (<10 GWj/tU) les pastilles enrobées concentrent leur densité de puissance dans la périphérie de la pastille ce qui a pour conséquence des températures centrales réduites tandis que dans le cas d'UO<sub>2</sub> la densité de puissance est presque répartie de manière homogène. Ainsi à 300 W/cm et 0 GWj/tU, les pastilles enrichies en Gd<sup>155</sup> ont une température 130°C plus faible que les crayons d'UO<sub>2</sub> standards.

Ces résultats montrent que les pénalités dues à la mauvaise conductivité thermique sont peu importantes dans les cas considérés. Cela laisse supposer qu'il n'y a pas nécessité de



détimbrer l'enrichissement des pastilles enrobées parce que les températures des pastilles à même puissance sont très similaires à celles des pastilles d' $\text{UO}_2$ . Cependant la décision finale sur ce sujet devra bien entendu se forger sur une réflexion plus approfondie.

Finalement, dans aucun des cas d'étude, la température de la couche C1 ne dépasse les 600°C.

#### .2.1.4. Synthèse

L'étude de la température centrale de la pastille est importante : des températures élevées nous conduiraient vers une réduction de l'enrichissement en  $\text{U}^{235}$ , ce qui entraînerait une forte pénalité au vu du nombre élevé de crayons dopés<sup>157</sup>.

Afin d'évaluer les températures, la conductivité thermique de la phase C1 a été calculée à partir de la détermination de sa diffusivité thermique (§.2.1.2).

La distribution de puissance dans l'assemblage se présente de manière assez hétérogène au début de vie de l'assemblage. Les facteurs de pics les plus hauts surviennent dans les crayons d' $\text{UO}_2$  au début de vie. Le facteur de pic le plus pénalisant, est de 1.169, c'est-à-dire que la puissance linéique moyenne du crayon sera de 187 W/cm (§.2.1.3.2). A cette puissance, et avec un taux de combustion faible, la température centrale du crayon d' $\text{UO}_2$  devrait être inférieure à 1000°C. Ce qui n'est pas rédhibitoire pour le fonctionnement du crayon.

Les températures centrales des pastilles avec une couche de C1 en périphérie ont été calculées en employant le code TERMICA, spécialement conçu pour cette thèse, et qui a permis d'évaluer l'effet d'une couche de phase C1 (§.2.1.3.4).

Les valeurs obtenues permettent de statuer sur le fait que les températures seront similaires à celles des pastilles d' $\text{UO}_2$  standard avec des enrichissements de 4.9%  $\text{U}^{235}$  : dans le pire scénario<sup>158</sup>, les pastilles neutrophages peuvent être de 135°C (§.2.1.3.5) plus chaudes au centre de pastille. Ainsi, aucune réduction de l'enrichissement ne serait nécessaire pour ce type de concept : qu'il s'agisse du gadolinium naturel ou du  $\text{Gd}^{155}$ . Toutefois la décision finale de réduction de l'enrichissement ou pas, excède les limites de cette thèse.

### .2.2. Etude du Coefficient de Réalimentation de Puissance du Réacteur

La température de fonctionnement du réacteur peut influencer fortement la réactivité du système nucléaire par le biais des sections efficaces macroscopiques. Ceci est dû à deux contributions différentes : d'une part les matériaux changent de densité en fonction de la température et d'autre part, le mouvement thermique des atomes modifie les sections efficaces microscopiques : c'est l'effet doppler nucléaire [Beckurts, 1964].

#### .2.2.1. Motivations

Les règles de sûreté des systèmes exigent que les réacteurs soient conçus avec des coefficients de réalimentation par puissance négative, cette dernière est définie comme étant la dérivée de la réactivité par rapport à la puissance du réacteur. Ceci implique que face à

<sup>157</sup> Le passage d'un enrichissement de 4.9% à 4.8% dans le cas 40 crayons impliquerait une pénalité,  $(\rho_k^U)$  d'environ 0.3%.

<sup>158</sup> 300 W cm<sup>-1</sup> et dégradation de la conductivité du fait de l'irradiation.

une augmentation incontrôlée de la puissance du réacteur, la réactivité doit diminuer, ce qui fera diminuer la puissance du cœur, limitant l'occurrence d'un incident.

### .2.2.2. Résultats

La différence de réactivité divisée par la différence de puissance entre les états chaud et froid pour des assemblages avec 40 crayons enrobés en C1 est présentée sur le [Tableau .2.3](#), en fonction de l'épaisseur de la couche neutrophage et pour un taux de combustion nul.

Dans les cas étudiés, l'assemblage présente un coefficient de réalimentation par puissance négatif, comme pour le combustible standard. En effet, le coefficient devient de plus en plus négatif au fur et à mesure que la quantité de gadolinium augmente.

**Tableau .2.3. Coefficient de puissance assemblages (début de cycle, Gd naturel)**

Cas	Coefficient de réalimentation par puissance	
UO <sub>2</sub> standard	-0.815	pcm/MWth
40 crayons – 50 µm C1	-0.945	pcm/MWth
40 crayons – 100 µm C1	-1.272	pcm/MWth
40 crayons – 150 µm C1	-1.475	pcm/MWth
40 crayons – 200 µm C1	-1.622	pcm/MWth

Le calcul du coefficient de réalimentation par puissance pour le réacteur, à 4 cycles, a été calculé en employant le code CICLO. Dans tous les cas, le coefficient reste négatif tout au long du cycle, [Tableau .2.4](#). Cependant, il faut toutefois savoir que ce type de calcul n'est pas le mieux adapté car en réalité le combustible évolue en condition chaude. Ainsi la différence de réactivité entre les deux états n'est qu'une approximation.

**Tableau .2.4. Coefficient de puissance cœur (début de cycle, gestion par quart)**

Cas	Coefficient de réalimentation par puissance	
UO <sub>2</sub> standard	-0.64	pcm/MWth
40 crayons – 50 µm C1	-0.64	pcm/MWth
40 crayons – 100 µm C1	-0.72	pcm/MWth
40 crayons – 150 µm C1	-0.77	pcm/MWth
40 crayons – 200 µm C1	-0.81	pcm/MWth

### .2.2.3. Synthèse

Dans tous les cas, le système à une réalimentation négative, accrue par la présence de Gd, en accord avec les législations de sûreté.

## .3. Conclusions

Les études de faisabilité réalisées ont abordé les aspects de fabrication, distribution de puissance, calcul de températures et de coefficient de réalimentation par puissance. Dans tous les cas d'étude, le concept se présente fort réalisable, aucune limitation majeure n'a été constatée sur la base de nos travaux.

Ceci permet de statuer que le concept est très prometteur pour répondre au besoin industriel d'un REP sans bore.

## .4. Résumé du Chapitre 4

Quatre études ont été réalisées afin d'apporter des éléments de réponse sur la faisabilité technique des pastilles d' $\text{UO}_2$  avec une distribution périphérique riche en Gd.

Dans une première section (§.1.1), une étude similaire à celle des couples d'interdiffusion a été réalisée. Trois tests, avec des temps de recuits allant de 4 à 30h ont montré que le gadolinium diffuse dans  $\text{UO}_2$  par un mécanisme intergranulaire, en concordance avec les résultats du Chapitre 2. Les traitements thermiques plus courts, de 4 et 8h, ont montré qu'une bonne adhérence était possible entre  $\text{UO}_2$  et la phase C1. D'autre part, l'interdiffusion à 1700°C est lente.

Par la suite, des pastilles prototypes, avec une couche périphérique très riche en Gd, ont été fabriquées par la méthode de la barbotine (§.1.2). Plusieurs options de fabrication ont été testées. La meilleure technique consiste à employer des pastilles crues d' $\text{UO}_2$  avec une barbotine d' $\text{U}_3\text{O}_8 + 80\% \text{p Gd}_2\text{O}_3$ . De cette manière, des couches majoritairement composées de C1, avec des amas C2, d'une épaisseur maximale de 60  $\mu\text{m}$  sont obtenues. Des essais en vue d'augmenter l'épaisseur ont conduit à l'apparition de fissures circonférentielles. La compréhension de la thermomécanique de ce type de pastilles a été traitée de façon très superficielle et des études complémentaires seront nécessaires. Toutefois, les possibilités d'optimisation du procédé de fabrication sont importantes en jouant, non seulement sur les variables décrites, mais aussi sur les techniques elles-mêmes.

Dans un deuxième volet, des calculs thermiques ont été réalisés (§.2.1). Des études de distribution de puissance dans les assemblages en début de vie montrent qu'initialement la distribution de puissance est dégradée. Cependant, au fur et à mesure que le Gd est consommé, cette distribution s'améliore en devenant plus homogène. Les températures centrales des pastilles gadoliniées ont fait l'objet d'une importante étude : un code de calcul dédié a été programmé et la conductivité thermique de la phase C1 a pu être déterminée à partir de mesures de diffusivité thermique réalisées au LEFCA à Cadarache.

Dans les scénarios envisagés, et dans le pire des cas, la température centrale des pastilles serait de 135°C supérieure à celle des pastilles d' $\text{UO}_2$  standard (300 W/cm, 60 GWj/tU). La température de la couche neutrophage C1/C2 reste toujours inférieure à 600°C. Ainsi la diffusion du Gd dans  $\text{UO}_2$ , une fois la pastille fabriquée et mise en réacteur, sera très faible. Les calculs thermiques concluent en signalant qu'une réduction de l'enrichissement ne serait potentiellement pas nécessaire ce qui réduit de manière très significative les pénalités économiques liées à l'utilisation de poisons consommables.

Finalement, le coefficient de réalimentation par puissance est négatif dans les situations évaluées (§.2.2).

Ce chapitre montre que, au vu de nos travaux, le concept de pastille hétérogène est réalisable, capable de réduire, voire de supprimer l'utilisation de bore pour le contrôle de la réactivité et présente des avantages économiques vis-à-vis des solutions solides (du fait de n'avoir, a priori, pas besoin de recourir à une réduction de l'enrichissement en  $\text{U}^{235}$ ).

## .5. Références du Chapitre 4

- Bailly, H., Menessier, D., & Prunier, C. (1996). Le Combustible Nucleaire Des Reacteurs A Eau Sous Pression Et Des Reacteurs A Neutrons Rapides - Conception Et Comportement. (Eyrolles.). Commissariat à l'Energie Atomique.
- Balestrieri. (1995). Etude et optimisation du combustible à poison consommable de structure composite  $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$  (PhD Thesis). Institut National Des Sciences Appliquees De Lyon, Cadarache, France.
- Beckurts, K. H., & Wirtz, K. (1964). Neutron physics. Springer.
- Bernache-Assollant, D., & Bonnet, J.-P. (2005). Frittage: aspects physico-chimiques. Partie 1: frittage en phase solide. Techniques de l'Ingénieur, Fondamentaux en Chimie, AF 6 620.
- Bonnerot, J. M. (1988). Propriétés thermiques des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium [rapport interne CEA] ( No. CEA-R-5450) (p. 190). Cadarache, France: CEA.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society, 60(2), 309-319.
- Clark, L., & Taylor, R. (1975). Radiation Loss in Flash Method for Thermal-Diffusivity. Journal of Applied Physics, 46(2), 714-719.
- Degiovanni, A. (1975). Contribution à l'étude de la diffusivité thermique ( $n^{\circ}75-19$ ). Université Claude- Bernard Lyon I.
- Degiovanni, A. (1977). Diffusivity and Flash Method. Revue Generale De Thermique, 16(185), 420-442.
- Degiovanni, A., & Laurent, M. (1986). New Thermal-Diffusivity Identification Applied to Flash Method. Revue De Physique Appliquee, 21(3), 229-237.
- Durazzo, M., Saliba-Silva, A. M., Urano de Carvalho, E. F., & Riella, H. G. (2013). Sintering behavior of  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  fuel: Pore formation mechanism. Journal of Nuclear Materials, 433(1-3), 334-340.
- Haussonne F., J.-M., Houivet, D., & Bernard, J. (2012). Céramiques pour composants électroniques. Techniques de l'ingénieur, Matériaux pour l'électronique et dispositifs associés, base documentaire TIB271DUO.(ref. article e1820).
- IAEA. (1995). IAEA-TECDOC-844, Characteristics and use of uranium-gadolinia fuels.
- IAEA. (2006). Thermophysical properties database of materials for light water reactors and heavy water reactors. (Y.-E. Kim & J.-W. Park, Éd.)IAEA, TECDOC, 1496.
- Incropera, F. P., DeWitt, D. P., Bergman, T. L., & Lavine, A. S. (2007). Fundamentals of heat and mass transfer. Hoboken, NJ: John Wiley.
- Krishnaiah, M. V., Seenivasan, G., Srirama Murti, P., & Mathews, C. K. (2002). Thermal conductivity of rare earth-uranium ternary oxides of the type  $\text{RE}_6\text{UO}_{12}$ . Journal of Nuclear Materials, 306(1), 10-14.
- Pankratz, L. B. (1982). Thermodynamic properties of elements and oxides. 18 p. Report No 6033. [Washington, D.C.]: U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines.
- Sahu, M., Krishnan, K., Saxena, M. K., & Ramakumar, K. L. (2009). Thermal expansion and heat capacity of  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}(\text{s})$ . Journal of Alloys and Compounds, 482(1-2), 141-146.
- Thermitus, M. A., & Laurent, M. (1997). New logarithmic technique in the flash method. International Journal of Heat and Mass Transfer, 40(17), 4183-4190.

## Sommaire du Chapitre 5

<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>218</b>
.1. CONCLUSIONS.....	218
.2. PERSPECTIVES.....	219
<b>REFERENCES GENERALES.....</b>	<b>221</b>



# Conclusion Générale

## .1. Conclusions

Au début de ce travail nous nous étions fixés comme objectif d'étudier comment on pourrait remplacer le contrôle actif de l'excès de réactivité dans les REP, actuellement réalisé avec la gestion de la concentration d'acide borique dans le caloporteur, par un apport passif et maîtrisé d'antiréactivité.

Pour ce faire, nous nous sommes orientés vers l'optimisation du mode d'incorporation du gadolinium dans l' $\text{UO}_2$  des assemblages combustibles. La revue bibliographique a montré l'intérêt d'utiliser des phases avec des fortes teneurs en Gd associées au dioxyde d'uranium pour fabriquer des pastilles temporairement absorbantes.

Notre étude des phases cristallines du système  $\text{UO}_3\text{-UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  menée au Laboratoire- $\text{UO}_2$  du CEA Cadarache, à des températures et à un potentiel d'oxygène similaires à ceux employés pour des pastilles d' $\text{UO}_2$  industrielles a permis de mettre en évidence et de caractériser au moins deux nouvelles phases à forte teneur en Gd. Des études avec couples d'interdiffusions ont permis de mieux définir les domaines d'existence de ces phases, jusqu'à présent inconnues, ainsi que proposer un diagramme de phase pour le système  $\text{UO}_3\text{-UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ .

La phase cristalline C1, un oxyde obtenu par frittage sous  $\text{Ar H}_2$  5% à  $1700^\circ\text{C}$ , avec un domaine d'existence compris entre  $0.8 < \text{Gd}/\text{M} < 0.9$  a été retenue comme une voie potentiellement intéressante pour introduire Gd dans les céramiques d' $\text{UO}_2$ .

Le code de calcul neutronique APOLLO 2.8 a été employé, en collaboration avec le DER/SPRC/LEDC, pour trouver une distribution de la phase C1 à l'intérieur de la pastille  $\text{UO}_2$ , ainsi que dans l'assemblage, qui optimise l'apport d'antiréactivité au cours du cycle d'irradiation dans une centrale nucléaire de type EPR™.

Une distribution de la phase C1 en périphérie des pastilles d' $\text{UO}_2$  contenues dans quelques crayons des assemblages s'est avérée la plus performante. Son utilisation conduit une forte réduction de la réactivité en excès en début de cycle et à de faibles pénalités neutroniques. De plus l'utilisation d'un gadolinium enrichi en  $\text{Gd}^{155}$  a permis d'optimiser d'avantage le concept. Ceci est dû à une cinétique de consommation plus adaptée pour une gestion à 4 cycles.

La fabrication de telles pastilles a été effectuée à l'échelle du laboratoire. Plusieurs pastilles avec un dépôt de phase C1 périphérique et un cœur en  $\text{UO}_2$  ont été fabriquées via une barbotine contenant une suspension de poudres d' $\text{U}_3\text{O}_8\text{+Gd}_2\text{O}_3$ . Ces études ont mon-

tré la faisabilité de la fabrication de pastilles avec des couches de phase C1 allant jusqu'à des épaisseurs d'environ 50-60  $\mu\text{m}$ .

Le comportement en réacteur de ces pastilles a également été évalué avec l'estimation des températures centrales des pastilles : elles sont comparables avec celles des pastilles d' $\text{UO}_2$  standard avec un léger surcroît de la température maximale de  $+135^\circ\text{C}$  à 300 W/cm dans les crayons en fin de vie.

L'ensemble de ces résultats montre que le concept proposé, un assemblage contenant quelques crayons constitués de pastilles avec une distribution optimisée de la phase C1 en périphérie, est une manière prometteuse d'apporter l'antiréactivité nécessaire dans le cadre de cycles longs. Le concept pourrait, potentiellement, être appliqué à l'échelle industrielle pour la réduction, voire suppression, des besoins d'acide borique dans les REP.

## .2. Perspectives

Si l'industrie nucléaire se décidait à adopter ce concept, de nombreuses questions devraient encore faire l'objet d'études.

Ces questions portent pour l'essentiel sur la fabrication de ces pastilles à l'échelle d'une production de masse, sur le comportement thermomécanique et sous irradiation de ces pastilles, en situation nominale ou accidentelle.

Pour les aspects de fabrication, les verrous technologiques à résoudre sont les suivants :

- Rectification des pastilles,
- Augmentation de l'épaisseur de la couche C1,
- Etude du biphasage de la couche neutrophage,
- Contrôle des porosités en périphérie,
- Réduction des fissurations.

Pour les aspects comportement en réacteur, une irradiation expérimentale permettrait notamment de vérifier :

- Le comportement sous irradiation : de la phase C1<sup>159</sup> et de l'interface,
- Comportement de l'interface sous l'effet de cyclage thermique,
- L'interaction pastille-gaine, C1/ M5®.

Quelques aspects neutroniques doivent être revus, notamment la réalisation de calculs au niveau du cœur avec un logiciel validé. Autres pistes d'études sont :

- L'influence du profil de la concentration de Gd sur la cinétique de consommation,
- La validation des résultats obtenus avec un code Monte Carlo,
- La réduction des écarts de facteur de pic de puissance au niveau de l'assemblage,
- L'évaluation de l'enrichissement optimal en  $\text{U}^{235}$ .

Enfin d'autres études envisageables sont,

- Compatibilité de la phase C1 avec le fluide caloporteur par des études de lixiviation,
- Evaluations économiques de l'utilisation de Gd enrichi.

<sup>159</sup> A la fin du premier cycle, moins de 1 atome de  $\text{Gd}^{155}$  et/ou  $\text{Gd}^{157}$  sur 1000 n'aura pas participé à une réaction nucléaire de capture.



# Références Générales

- Adachi, G., & Imanaka, N. (1998). The Binary Rare Earth Oxides. *Chemical Reviews*, 98(4), 1479-1514.
- Aitken, E. A., Bartram, S. F., & Juenke, E. F. (1964). Crystal Chemistry of the Rhombohedral  $\text{MO}_3 \cdot 3\text{R}_2\text{O}_3$  Compounds. *Inorganic Chemistry*, 3(7), 949-954.
- Albinati, A., & Willis, B. (2004). 8.6 - The Rietveld method. *International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables* (p. 710-712).
- Allen, G. C., & Holmes, N. R. (1995). A mechanism for the  $\text{UO}_2$  to  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  phase transformation. *Journal of Nuclear Materials*, 223(3), 231-237.
- Alsop. (1987, juin 9). [Patent] Nuclear Fuel Rod Containing A Hybrid Gadolinium Oxide, Boron Carbide Burnable Absorber.
- Amaya, M., Une, K., & Hirai, M. (2004). Heat Capacity Measurements of  $\text{U}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_2$  ( $y=0-0.27$ ) from 325 to 1,673K. *Journal of NUCLEAR SCIENCE and TECHNOLOGY*, 41(2), 108-115.
- Areva Group. (2009). The Path of Greatest Certainty (brochure).
- Artini, C., Carnasciali, M. M., Costa, G. A., Masini, R., Franceschi, E., & Locardi, F. (2013). Phase stability study of the pseudobinary system  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{CO}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{CO}_3$  ( $420^\circ\text{C} \leq T \leq 850^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 \text{ atm. CO}_2$ ). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 112(1), 499-503.
- ASN. (2013). *Les Échelles De Classement Des Incidents et Accidents Nucléaires et des Événements en Radioprotection* (p. 2). France: Autorité de Sécurité Nucléaire.
- Asou, & Porta, J. (1993). *Etude paramétrique de Gadolinium en réseau REP avec combustible Uranium et Plutonium [rapport interne CEA]* (No. NT DER/SIS 92-1025).
- Asou, & Porta, J. (1994). *Etude paramétrique de Gadolinium en dispersion macromasses pour les réseaux Uranium [rapport interne CEA]* (HO-0-6010-5360 No. NT DER/SIS 92-1026) (p. 48). Cadarache, France: CEA.
- Bailly, H., Menessier, D., & Prunier, C. (1996). *Le Combustible Nucléaire Des Réacteurs A Eau Sous Pression Et Des Réacteurs A Neutrons Rapides - Conception Et Comportement*. (Eyrolles.). Commissariat à l'Energie Atomique.
- Balestrieri. (1995). *Etude et optimisation du combustible à poison consommable de structure composite  $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$*  (PhD Thesis). Institut National Des Sciences Appliquées De Lyon, Cadarache, France.
- Baron, D., & Bouffieux, R. (1989). Le crayon combustible des réacteurs à eau pressurisée de grande puissance (Tranches 900 et 1300 MWe). Rapport EDF-HT.M2/88-27A.
- Bartram, S. F. (1966). Crystal Structure of the Rhombohedral  $\text{MO}_3 \cdot 3\text{R}_2\text{O}_3$  Compounds ( $M = \text{U, W, or Mo}$ ) and Their Relation to Ordered  $\text{R}_7\text{O}_{12}$  Phases. *Inorg. Chem.*, 5(5), 749-754.
- Beals, R. J., & Handwerk, J. H. (1965). Solid Solutions in the System Urania-Rare-Earth Oxides: I,  $\text{UO}_2\text{-GdO}_{15}$ . *Journal of the American Ceramic Society*, 48(5), 271-274.
- Beals, R. J., Handwerk, J. H., & Wrona, B. J. (1969). Behavior of Urania-Rare-Earth Oxides at High Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 52(11), 578-581.
- Bebin, J. (1979). Réacteurs à Eau Ordinaire Sous Pression: Description technologique. *Techniques de l'Ingénieur, Génie nucléaire, B 3 100*.
- Beckurts, K. H., & Wirtz, K. (1964). *Neutron physics*. Springer.
- Bernache-Assollant, D., & Bonnet, J.-P. (2005). Frittage: aspects physico-chimiques. Partie 1: frittage en phase solide. *Techniques de l'Ingénieur, Fondamentaux en Chimie, AF 6 620*.
- Berndt, U., Tanamas, R., & Keller, C. (1976). The ternary  $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-EuO}_{15}(\text{EuO})$  system and investigation of  $\text{Eu(II)-actinide(IV)-perovskites}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 17(1-2), 113-120.
- Bist, B., Kumar, J., & Srivastava, O. (1972). On the existence and structure of Gadolinium and Samarium Monoxides and their related lower oxides. *Phys. Stat. Sol.*, a(14), 197-206.
- Blaise, P., & Dos Santos, N. (2011). Interpretation Of Gedeon1 Experiment In Melusine For The Validation Of Gadolinium Depletion Calculation Using The APOLLO2.8/CEA2005V4.1 Code Package. *The Second International Conference on Physics and Technology of Reactors and Applications, Fez, Morocco(PHYTRA 2)*, 11.
- Blanpain, P., Garnier, C., Imbert, P., & Salaun, H. (2011). Thermomécanique du combustible des réacteurs à eau sous pression. *Techniques de l'Ingénieur, Génie nucléaire, BN 3 060*.
- Boase, D. G., & Vandergraaf, T. T. (1977). *Nucl. Technol.*, (32), 60-71.
- Boiron, P. (1985). Réacteurs à Eau Ordinaire Pressurisée. *Techniques de l'Ingénieur, Génie nucléaire, BN 3*

- 100.
- Bonnerot, J. M. (1988). *Propriétés thermiques des oxydes mixtes d'uranium et de plutonium [rapport interne CEA]* (No. CEA-R-5450) (p. 190). Cadarache, France: CEA.
- Borchardt, H. . (1963). *Inorganic Chemistry*, 2(170).
- Brachet, Olier, Urvoy, Vandenberghe, & Chabert. (2009). Addition of Erbium as a Neutronic Burnable Poison in Zirconium Base Nuclear Fuel Cladding Tube. Présenté à Top Fuel 2009.
- Brisse, F., & Knop, O. (1967). Pyrochlores. II. An investigation of  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  by neutron diffraction. *Canadian Journal of Chemistry*, 45(6), 609–614.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2), 309–319.
- Cacuci, D. G. (2010). *Handbook of Nuclear Engineering*. Springer.
- Chadwick, M. B., & Herman, M. (2011). ENDF/B-VII.1 Nuclear Data for Science and Technology: Cross Sections, Covariances, Fission Product Yields and Decay Data. *Nuclear Data Sheets*, 112(12), 2887–2996.
- Charquet, D., Mardon, J. P., & Sevenat, J. (1997, janvier 31). [Patent] Tube pour Assemblage de Combustible Nucleaire et Procédé de Fabrication d'un tel Tube - FR 2737335 (A1). France.
- Chase, G. A. (1962). *Acta Cryst*, 15(91).
- Chen, Q., Wu, H., & Cao, L. (2008). Auto MOC—A 2D neutron transport code for arbitrary geometry based on the method of characteristics and customization of AutoCAD. *Nuclear Engineering and Design*, 238(10), 2828–2833.
- Chotard, A. (1986). Out-of-pile physical properties and in-pile thermal conductivity of  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ . *IAEA - IWGFPT*, 77–86. Vienna.
- Clark, L., & Taylor, R. (1975). Radiation Loss in Flash Method for Thermal-Diffusivity. *Journal of Applied Physics*, 46(2), 714–719.
- Coste-Delclaux, M. (2006). *Modélisation du phénomène d'autoprotection dans le code de transport multi-groupe APOLLO2* (PhD Thesis). CNAM, France.
- Degiovanni, A. (1975). *Contribution à l'étude de la diffusivité thermique* (n°75-19). Université Claude- Bernard Lyon I.
- Degiovanni, A. (1977). Diffusivity and Flash Method. *Revue Generale De Thermique*, 16(185), 420–442.
- Degiovanni, A., & Laurent, M. (1986). New Thermal-Diffusivity Identification Applied to Flash Method. *Revue De Physique Appliquée*, 21(3), 229–237.
- Delorme, R. (2013, novembre). *Comportement du combustible  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$  en irradiation: Effet du gadolinium sur l'évolution microstructurale et le comportement des gaz de fission [en diffusion restreinte]* (PhD Thesis). Université de Caen Basse-Normandie, Cadarache, France.
- Delorme, R., Valot, C., Fayette, L., & Pujol, X. (2012). Study Of Fission Gas Behaviour And Fuel restructuration In Irradiated  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$  Fuel. *Proceeding of TopFuel 2012, Manchester, United Kingdom*.
- Desgranges, L., Baldinozzi, G., Siméone, D., & Fischer, H. E. (2011). Refinement of the  $\alpha\text{-U}_4\text{O}_9$  Crystalline Structure: New Insight into the  $\text{U}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$  Transformation. *Inorganic Chemistry*, 50(13), 6146–6151.
- Desgranges, L., Pontillon, Y., Matheron, P., Marcet, M., Simon, P., Guimbretière, G., & Porcher, F. (2012). Miscibility gap in the U-Nd-O phase diagram: a new approach of nuclear oxides in the environment? *Inorganic chemistry*, 51(17), 9147–9149.
- Diehl, H., & Keller, C. (1971). Das system  $\text{UO}_2\text{-UO}_3\text{-LaO}_{1.5}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 3(4), 621–636.
- Diop, C. M. (2006). Physique des réacteurs - Les bases de la physique nucléaire. *Techniques de l'Ingénieur*, Génie nucléaire, BN 3 010.
- DOE. (2008). *Fundamentals Handbook Nuclear Physics and Reactor Theory*. DOE-HDBK-1019/2-93 (Vol. 1-2, Vol. 2).
- Doizi, D. (1996). Séparation isotopique par laser (Vol. 4, p. 547–556). EDP Sciences.
- Dottavio, G. (2013). Existence of a Miscibility Gap in  $(\text{U,Nd})\text{O}_2$  Materials Used as Nuclear Fuels Simulants. *European Materials Research Society*, Scientific basis of the nuclear fuel cycle.
- Duderstadt, J., & Hamilton, L. (1976). *Nuclear Reactor Analysis*. New York: Wiley.
- Durazzo, M. (2001). *Estudo Do Mecanismo De Bloqueio Da Sinterização No Sistema  $\text{UO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$*  (PhD Thesis). Instituto De Pesquisas Energéticas E Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil.
- Durazzo, M., Oliveira, F. B. V., Urano de Carvalho, E. F., & Riella, H. G. (2010). Phase studies in the  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  system. *Journal of Nuclear Materials*, 400(3), 183–188.
- Durazzo, M., & Riella, H. G. (2001). Effect of Mixed Powder Homogeneity on the  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  Nuclear Fuel Sintering Behavior. *Key Engineering Materials*, 189–191, 60–66.
- Durazzo, M., & Riella, H. G. (2009). Studies on the sintering behaviour of  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  fuel pellets. *IAEA, Advanced Fuel Pellet Materials and Fuel Rod Design for Water Cooled Reactors*(TECDOC 1654), 35–54.
- Durazzo, M., Saliba-Silva, A. M., Urano de Carvalho, E. F., & Riella, H. G. (2013). Sintering behavior of  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  fuel: Pore formation mechanism. *Journal of Nuclear Materials*, 433(1–3), 334–340.
- Durin, M., Berbey, P., & Guesdon, B. (2010). *Préparation Du Futur - GGP Innovations REL - Accord Tripartite CEA - EDF- AREVA [rapport interne CEA]* (No. CEA). Cadarache, France.
- Eyring, L., & Baenziger, N. C. (1962). On the Structure and Related Properties of the Oxides of Praseodymium. *Journal of Applied Physics*, 33(1), 428.
- Fiorini, Gautier, & Bergamaschi. (1999). Feasibility Studies of a Soluble Boron-Free 900-MW(electric) PWR, Safety Systems: Consequences of the Partial or Total Elimination of Soluble Boron on Plant Safety and Plant Systems Architecture. *Nuclear Technology*, 127(3), 239.
- François, B., Ledac, A., Michel, J., & Guibert, M. (1984, mai 25). [Patent] Process For The Manufacture Of Nuclear Fuel Pellets Containing A Temporary Neutron Absorbent. France.
- Fujino, T., Ouchi, K., Mozumi, Y., Ueda, R., & Tagawa, H. (1990). Composition and oxygen potential of cubic fluorite-type solid solution  $\text{Eu}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$  ( $x \gg x' < 0$ ) and rhombohedral  $\text{Eu}_x\text{UO}_{1.5-x'}$  ( $x' < 0$ ). *Journal of Nuclear Materials*, 174(1), 92–101.
- Fukushima, S., Ohmichi, T., Maeda, A., & Watanabe, H. (1982). The effect of gadolinium content on the thermal conductivity of near-stoichiometric  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$  solid solutions. *Journal of Nuclear Materials*, 105(2-3), 201–210.
- Garner, G. L., Mensah, I. Q., & Mardon, J. P. (2006). Performance of alloy M5 cladding and structure at burnups at beyond the current licensing limit in U.S. reactors. *TopFuel 2006 - Salamanca, Spain*, European Nuclear Society (ENS), Technical Session, 173–177.
- Girdhar, H. L., & Westrum, E. F. J. (1968). *J. Chem. Eng. Data*, 13, 531–3.
- Goldschmidt, V. M., Ulrich, F., & Barth, T. (1925). Geochemical Distribution of the Elements: IV Crystal Structure of Oxides of the Rare Earth Metals. *Mat. Naturv., Skrifter Norske Videnskaps - Akad.*, Oslo, I,

- K1(5), 5-25.
- Gosset, & Herter. (2006). Matériaux absorbants neutroniques pour le pilotage des réacteurs. *Techniques de l'ingénieur* (Vol. BN 3 720).
- Grenthe, I., Drożdżyński, J., Fujino, T., Buck, E. C., Albrecht-Schmitt, T. E., & Wolf, S. F. (2011). Uranium\*. In L. R. Morss, N. M. Edelstein, & J. Fuger (Éd.), *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements* (p. 253-698). Springer Netherlands.
- Guérin, Y., & Henckes, J. (2008). Conception et fabrication de combustibles à base d'uranium. *Techniques de l'ingénieur*, Génie nucléaire, BN 3 620.
- Guérin, Y., & Pontet-Daumas, S. (2004). *Connaissances sur les crayons UO<sub>2</sub> gadoliniés [rapport interne CEA]* (No. NT-SESC-04-03) (p. 49). Cadarache: CEA.
- Hahn, T. (2002). 7.1 - The 230 space groups. *International Tables for Crystallography Volume A: Space-group symmetry* (p. 112-717).
- Hammersley, H. (1999). FIT2D. [www.esrf.fr/computing/scientific/fit2d](http://www.esrf.fr/computing/scientific/fit2d).
- Haussonne F., J.-M., Houivet, D., & Bernard, J. (2012). Céramiques pour composants électroniques. *Techniques de l'ingénieur*, Matériaux pour l'électronique et dispositifs associés, base documentaire TIB271DUO. (ref. article e1820).
- Herer, C., & Gallori, D. (1999). Thermohydraulique des réacteurs à eau sous pression. *Techniques de l'ingénieur*, Génie nucléaire, BN 3 050.
- Hesketh, K. W. (2009). Science and Technology : Burnable Poisons in Nuclear Fuels. *Encyclopedia of Materials*, 1-8.
- Hess, D. C. J. (1948). The Isotopic Constitution of Europium, Gadolinium, and Terbium. *Physical Review*, Vol: 74.
- Hfaiedh, N. (2006). *Nouvelle méthodologie de calcul de l'absorption résonnante* (PhD Thesis). Université Strasbourg I, France.
- Hfaiedh, N., & Santamarina, A. (2005). Determination of the optimized SHEM mesh for neutron transport Calculations. *American Nuclear Society Topical Meeting in Mathematics & Computations*, 24.
- Hinatsu, Y., Masaki, N., & Fujino, T. (1988). The crystal structure of La<sub>6</sub>UO<sub>12</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 73(2), 567-571.
- Hirai, M. (1990). Thermal diffusivity of UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets. *Journal of Nuclear Materials*, 173(3), 247-254.
- Ho, S.-M., & Radford, K. C. (1986). Structural chemistry in the UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems. *Nuclear Technology*, 73, 350-360.
- Hwo-Shuenn Sheua, Shiha, W.-J., Wei-Tsung Chuanga, I-Fang Lib, & Chen-Sheng Yeh. (2010). Crystal Structure and Phase Transitions of Gd(CO<sub>3</sub>)OH Studied by Synchrotron Powder Diffraction. *Journal of the Chinese Chemical Society*, (57), 938-945.
- IAEA. (1995). IAEA-TECDOC-844, Characteristics and use of uranium-gadolinia fuels.
- IAEA. (2006). Thermophysical properties database of materials for light water reactors and heavy water reactors. (Y.-E. Kim & J.-W. Park, Éd.) IAEA, TECDOC, 1496.
- Imamov, R. M., Ragimli, N. A., & Semiletov, S. A. (1975). Crystal structure of GdO<sub>2</sub> and EuO<sub>2</sub>. *Sov. Phys. - Crystallogr.*, Institute of Crystallography, Academy of Sciences of the USSR, 19(4), 466-467.
- Incropera, F. P., DeWitt, D. P., Bergman, T. L., & Lavine, A. S. (2007). *Fundamentals of heat and mass transfer*. Hoboken, NJ: John Wiley.
- Iskenderian. (1964, février 25). [Patent] Reactor Having Fuel Element Coated With Burnable Poison.
- Iwasaki, K., Matsui, T., Yanai, K., Yuda, R., Nagasaki, T., Yokoyama, N., Tokura, I., et al. (2009). Effect of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dispersion on the Thermal Conductivity of UO<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 46(7), 673-676.
- Jégu, J. (1996). Méthodes de calcul neutronique de coeur. *Techniques de l'ingénieur*, Génie nucléaire, B 3 070.
- Jena, H., Asuvathraman, R., & Govindan Kutty, K. V. (2000). Combustion synthesis and thermal expansion measurements of the rare earth-uranium ternary oxides RE<sub>6</sub>UO<sub>12</sub> (RE=La, Nd and Sm). *Journal of Nuclear Materials*, 280(3), 312-317.
- Jena, H., Asuvathraman, R., Krishnaiah, M. V., & Kutty, K. V. G. (2001). X-ray powder diffraction of RE<sub>6</sub>UO<sub>12</sub> (RE=Eu, Gd, and Dy). *Powder Diffraction*, 16(4), 220.
- Kang, K. W., Yang, J. H., Kim, J. H., Rhee, Y. W., Kim, D. J., Kim, K. S., & Song, K. W. (2007). The solidus and liquidus temperatures of UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and UO<sub>2</sub>-Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fuels. *Thermochimica Acta*, 455(1-2), 134-137.
- Kang, Z. C., & Eyring, L. (1997). A compositional and structural rationalization of the higher oxides of Ce, Pr, and Tb. *Journal of Alloys and Compounds*, 249(1-2), 206-212.
- Kapoor, K., Rao, S. V. R., Sheela, Sanyal, T., & Singh, A. (2003). Study on solid solubility of Gd in UO<sub>2</sub> using X-ray diffraction. *Journal of Nuclear Materials*, 321(2-3), 331-334.
- Kashaev, A. A., Ushchapovskii, L. V., & Il'in, A. G. (1975). Electron-diffraction and x-ray diffraction study of rare earth metal oxides in thin films. *Sov. Phys. - Crystallogr. (Engl. Transl.)*, 20(1), 114-115.
- Kaw, A., Nguyen, C., & Snyder, L. (2012). Finite Difference Method. [mathforcollege.com](http://mathforcollege.com).
- Kim, J.-G., Ha, Y.-K., Park, S.-D., Jee, K.-Y., & Kim, W.-H. (2001). Effect of a trivalent dopant, Gd<sup>3+</sup>, on the oxidation of uranium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, 297(3), 327-331.
- Kim, K.-T. (2013). Evolutionary developments of advanced PWR nuclear fuels and cladding materials. *Nuclear Engineering and Design*, 263, 59-69.
- Kirkaldy, J. S. (1958). Diffusion In Multicomponent Metallic Systems: III. The Motion Of Planar Phase Interfaces. *Canadian Journal of Physics*, 36(7), 917-925.
- Kirkendall, E. O., & Smigelskas, A. D. (1947). Zinc Diffusion in Alpha Brass. *Trans AIME*, 171(130), 142.
- Kodentsov, A. ., Bastin, G. ., & van Loo, F. J. . (2001). The diffusion couple technique in phase diagram determination. *Journal of Alloys and Compounds*, 320(2), 207-217.
- Kolitsch, U. (1995). *Hochtemperaturkalorimetrie und Phasenanalytik in RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Systemen* (PhD Thesis). University of Stuttgart, Germany.
- Krishnaiah, M. V., Seenivasan, G., Srirama Murti, P., & Mathews, C. K. (2002). Thermal conductivity of rare earth-uranium ternary oxides of the type RE<sub>6</sub>UO<sub>12</sub>. *Journal of Nuclear Materials*, 306(1), 10-14.
- De Laeter, J. R., Böhlke, J. K., De Bièvre, P., Hidaka, H., Peiser, H. S., Rosman, K. J. R., & Taylor, P. D. P. (2003). Atomic weights of the elements. Review 2000 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 75(6), 683-799.
- Lakiza, S., Fabrichnaya, O., Wang, C., Zinkevich, M., & Aldinger, F. (2006). Phase diagram of the ZrO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(3), 233-246.
- Lamarsh, J. R. (1975). *Introduction to nuclear engineering*. Addison-Wesley Pub. Co.
- Leland, W. (1950). The Isotopic Constitution of Scandium, Gadolinium, Dysprosium, Holmium, Erbium, and Ytterbium. *Physical Review*, 77(5), 634-640.
- Lemaire, P. (2011). *Analyse des Procédés d'Enrichissement du Gadolinium [rapport interne CEA]* (No. DEN/MAR/DTEC/DIR DO 05). CEA.
- Lindemer, T. B., & Sutton, A. L. (1988). Study of Nonstoichi-



- ometry of  $\langle \text{U}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2 \rangle$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(7), 553–561.
- Loi n°1488. (2010, décembre 7). *Loi portant sur la nouvelle organisation du marché de l'électricité*.
- Loopstra, B. (1964). Neutron Diffraction Investigation of  $\text{U}_3\text{O}_8$ . *Acta Crystallographica*, 17(6), 651–&.
- Loopstra, B. (1970). Phase Transition In Alpha-  $\text{U}_3\text{O}_8$  at 210°C. *Journal of Applied Crystallography*, 3, 94–&.
- Loose, A., Ilic, R., Marinkovic, V., & Trkov, A. (1987). Diffusion measurements in  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ . *Improvements in water reactor fuel technology and utilization*, IAEA-SM-288(36P), 578–621.
- Manzel, R., & Doerr, W. O. (1980). Manufacturing and irradiation experience with  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  fuel. *American-Ceramic-Society-Bulletin-USA*, 59(6), 601–603.
- Marcet, M. (2010). *Etude de la Fracture Mécanique de la Structure à Haut Taux de Combustion des Combustibles Irradiés en Traitement Thermique* (PhD Thesis). Université d'Aix Marseille, Ecole Doctorale 352, Cadarache, France.
- Marsault. (2009). *REP sans BORE - Etudes CEA [Présentation Interne CEA]*. Cadarache, France.
- Minato, K., Shiratori, T., Serizawa, H., Hayashi, K., Une, K., Nogita, K., Hirai, M., et al. (2001). Thermal conductivities of irradiated  $\text{UO}_2$  and  $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ . *Journal of Nuclear Materials*, 288(1), 57–65.
- Minervini, L., Grimes, R. W., & Sickafus, K. E. (2000). Disorder in pyrochlore oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(8), 1873–1878.
- Mourlevat, J. L. (2005). Instrumentation interne des réacteurs. *Techniques de l'Ingénieur*, Génie nucléaire, BN 3 452.
- Nishida, T. (1996). Effect of Particle Size and Oxygen Potential on  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  Pellet Sintering. *Advances in fuel pellet technology for improved performance at high burnup*, IAEA TecDoc 1036, 174.
- Nordmann, F., & Pinard Legry, G. (2005). Chimie de l'eau et corrosion dans les REP. *Techniques de l'Ingénieur*, Génie nucléaire, BN 3 750.
- Ohmichi, T., Fukushima, S., Maeda, A., & Watanabe, H. (1981). On the relation between lattice parameter and O/M ratio for uranium dioxide-trivalent rare earth oxide solid solution. *Journal of Nuclear Materials*, 102(1-2), 40–46.
- Okamoto, H. (2007). O-U (Oxygen-Uranium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 28(5), 497–497.
- Oxford Instruments, N. (2012). X-Max - The largest area SDD. Halifax Road, High Wycombe Bucks, HP12 3SE England.
- Oxford Instruments, N. (2013). X-MaxN Silicon Drift Detector Range: New, next generation, nanoanalysis. Halifax Road, High Wycombe Bucks, HP12 3SE England.
- Pagano Jr., L., Valença, G. P., Silva, S. L., Cláudio, A. E. L., Ivashita, F. F., Barco, R., de Medeiros, S. N., et al. (2008). Mössbauer study and structural characterization of  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  sintered compounds. *Journal of Nuclear Materials*, 378(1), 25–29.
- Pankratz, L. B. (1982). *Thermodynamic properties of elements and oxides*. 18 p. Report No 6033. [Washington, D.C.]: U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines.
- Perruchot-Triboulet, S. (1996). *Validation And Extensions Of The Self-Shielding Module Of The Multigroup Transport Code Apollo2* (PhD Thesis). Université Aix- Marseille I, France.
- Philipponneau, Y. (1993). *Conductivité thermique de l' $\text{UO}_2$  gadoliné – Synthèse bibliographique et recommandation [Document interne CEA]* (No. Note Technique LPCA n°19). LPCA.
- Pieck, D., Delorme, R., & Politello, J. (2013). Fission Products Profiles Measurements and Calculus in Gadolinium Doped Nuclear Fuel. *Transactions of the American Nuclear Society - 2013 Annual Meeting, Atlanta, Georgia, US*, Advanced Modeling and Simulation in Reactor Physics—I, 108(1), 789–791.
- Pieck, D., Desgranges, L., Matheron, P., & Pontillon, Y. (2012). Reduction of  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$  for the Synthesis of  $\text{Gd}_6\text{UO}_{11}$ . *Proceedings of MRS - 2012 Fall Meeting*, MRS Online Proceedings Library, 1514(hh11-25).
- Pijolat, M., Brun, C., Valdivieso, F., & Soustelle, M. (1997). Reduction of uranium oxide  $\text{U}_3\text{O}_8$  to  $\text{UO}_2$  by hydrogen. *Solid State Ionics*, 101–103, Part 2, 931–935.
- Poletti, A. (2001). *Contribution à l'étude du frittage des mélanges  $\text{UO}_2+x\text{-CeO}_2$  traités sous atmosphère oxydante, comparaison avec le système  $\text{UO}_2+x\text{-PuO}_2$*  (PhD Thesis). Université de Limoges, Cadarache, France.
- Popa, F. D. (1987, juillet 7). [Patent] Nuclear fuel pellet containing gadolinia.
- Py, J. P., & Yvon, M. (2007). Réacteurs à Eau Ordinaire sous Pression: le Projet EPR. *Techniques de l'Ingénieur*, Génie nucléaire, BN 3 102.
- Radford, K. C. [us], & Parks, B. H. [us]. (1986, mai 6). [Patent] Burnable Absorber Coated Nuclear Fuel.
- Ravindran, P. ., Rajagopalan, K. ., & Mathur, P. . (1998). A feasibility study of the preparation of  $(\text{U,Gd})_3\text{O}_8$  solid solutions by thermal decomposition of co-precipitated carbonate mixtures. *Journal of Nuclear Materials*, 257(2), 189–193.
- Riella, H. G., Durazzo, M., Hirata, M., & Nogueira, R. A. (1991).  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  solid solution formation from wet and dry processes. *Journal of Nuclear Materials*, 178(2-3), 204–211.
- Rodriguez-Carvajal, J. (1990). FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. *Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV IUCr Congress*, 197.
- Sahu, M., Krishnan, K., Saxena, M. K., & Ramakumar, K. L. (2009). Thermal expansion and heat capacity of  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}(\text{s})$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 482(1-2), 141–146.
- Sanchez, R., & Zmijarevic, I. (2010). APOLLO year 2010. *Nucl Eng Tech*, 42(5).
- Santamarina, A., Bernard, D., Blaise, P., Coste, M., Courcelle, A., Huynh, T. D., Jouanne, C., et al. (2009). The JEFF-3.1.1 Nuclear Data Library, JEFF Report 22, Validation Results from JEF-2.2 to JEFF-3.1.1. *OECD/NEA*, (NEA No. 6807).
- Santucci, J. [us]. (1987, mai 26). [Patent] Reactivity Control Of Nuclear Fuel Pellets By Volumetric Redistribution Of Fissile, Fertile And Burnable Poison Material.
- Secker, J. R., & Brown, J. A. (1994). Westinghouse PWR Burnable Absorber Evolution and Usage. *Burnable Poison Optimization, Design, and Analysis* (Vol. Burnable Poison Optimization, Design, and Analysis, p. 733). American Nuclear Society.
- Secker, J. R., & Brown, J. A. (2010). Westinghouse PWR Burnable Absorber Evolution and Usage. *ANS Winter Meeting 2010*, Burnable Poison Optimization, Design, and Analysis, (Las Vegas, Nevada).
- Semiletov, S. A., Imamov, R. M., & Ragimli, N. A. (1974). Production and investigation of thin Gd oxide films. *Sov. Phys. - Crystallogr*, Institute of Crystallography, Academy of Sciences of the USSR, 19(3), 386–388.
- Shirsat, A. N., Kaimal, K. N. G., Bharadwaj, S. R., & Das, D. (2005). Thermochemical studies on  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{CO}_3$  (RE=Gd, Nd) decomposition. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(6), 1122–1127.
- Da Silva, K. L. (2007). *Estudos Difratométricos do Combustível Nuclear  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  preparado por Moagem de Alta Energia* (PhD Thesis). Universidade Estadual De Maringá, Maringá, Brazil.
- Song, K. W., Sik Kim, K., Ho Yang, J., Won Kang, K., & Ho Jung,

- Y. (2001). A mechanism for the sintered density decrease of  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  pellets under an oxidizing atmosphere. *Journal of Nuclear Materials*, 288(2-3), 92-99.
- Sonneveld, E. J., & Visser, J. W. (1975). Automatic collection of powder data from photographs. *Journal of Applied Crystallography*, 8(1), 1-7.
- Stadlbauer, E., Wichmann, U., Lott, U., & Keller, C. (1974). Thermodynamics and phase relationships of the ternary lanthanum-uranium-oxygen system. *Journal of Solid State Chemistry*, 10(4), 341-350.
- Stamm'ler, R. J. J., & Abbate, M. J. (1983). *Methods of Steady State Reactor Physics in Nuclear Design*. Academic Press.
- Stecura, S. (1965). *Crystallographic Modifications and Phase Transformation Rates of Five Rare-earth Sesquioxides: Lanthanum Oxide, Neodymium Oxide, Samarium Oxide, Europium Oxide and Gadolinium Oxide*. Bureau of Mines.
- Subramanian, M. A., Aravamudan, G., & Subba Rao, G. V. (1983). Oxide pyrochlores — A review. *Progress in Solid State Chemistry*, 15(2), 55-143.
- Tang, M., Holliday, K. S., Jiang, C., Valdez, J. A., Uberuaga, B. P., Dickerson, P. O., Dickerson, R. M., et al. (2010a). Order-to-disorder phase transformation in ion irradiated uranium-bearing delta-phase oxides  $\text{RE}_6\text{UO}_{12}$  (RE=Y, Gd, Ho, Yb, and Lu). *Journal of Solid State Chemistry*, 183(4), 844-848.
- Tang, M., Holliday, K. S., & Valdez, J. A. (2009). Radiation damage effects in the uranium-bearing d-phase oxide  $\text{Y}_6\text{UO}_{12}$ . *Journal of Nuclear Materials*, (389), 497-499.
- Tang, M., Holliday, K. S., Valdez, J. A., Uberuaga, B. P., Dickerson, P. O., Dickerson, R. M., Wang, Y., et al. (2010b). Microstructural evolution in irradiated uranium-bearing delta-phase oxides  $\text{A}_6\text{UO}_{12}$  (A = Y, Gd, Ho, Yb, and Lu). *Journal of Nuclear Materials*, 407(1), 44-47.
- Tang, M., Valdez, J. A., & Sickafus, K. E. (2008). Ion irradiation damage effects in [delta]-phase  $\text{Y}_6\text{WO}_{12}$ . *Journal of Nuclear Materials*, 376(2), 247-250.
- Thermitus, M. A., & Laurent, M. (1997). New logarithmic technique in the flash method. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40(17), 4183-4190.
- U.S. NRC. (2002, mars). Improvements Resulting From Davis-Besse Incident. Nuclear Regulatory Commission.
- U.S. NRC. (2004, 09). NRC Issues Preliminary Risk Analysis Of The Combined Safety Issues At Davis-Besse (No. 04-117). Nuclear Regulatory Commission.
- U.S. NRC. (2005, avril). EA-05-071 - Davis-Besse (FirstEnergy Nuclear Operating Company). Nuclear Regulatory Commission.
- U.S. NRC. (2008, août). Davis-Besse Reactor Pressure Vessel Head Degradation. Nuclear Regulatory Commission, NUREG/BR-0353, Rev 1.
- Une, K. (1986). Thermal expansion of  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  fuel pellets. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 23(11), 1020-1022.
- Vegas, A., & Isea, R. (1998). Distribution of the M-M distances in the rare earth oxides. *Acta Crystallographica*, B54, 732-740.
- Wada, T., Noro, K., & Tsukui, K. (1973). Behavior of  $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$  fuel. *Proc. Int. Conf. BNES on Nuclear Fuel Performance*, 63.1-63.3.
- Weilbacher, J. (1972). Diffusivité thermique de l'oxyde d'uranium et de l'oxyde de thorium à haute température. *High Temp.-High Pressures*, 4, 431-438.
- Zhang, F. X., Lang, M., Wang, J. W., Becker, U., & Ewing, R. C. (2008). Structural phase transitions of cubic  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  at high pressures. *Physical Review B*, 78(6), 064114.
- Zinkevich, M. (2007). Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *Progress in Materials Science*, 52(4), 597-647.



# Annexes

## Sommaire des Annexes

<b>ANNEXES .....</b>	<b>227</b>
<b>A1 : LE CODE CICLO .....</b>	<b>229</b>
.1. LIGNE DE CALCUL.....	229
.2. DESCRIPTIONS DES FONCTIONS ET ROUTINES.....	230
.2.1. <i>Lectures des Données : La Fonction LEERDATOS.....</i>	230
.2.2. <i>Calcul de la Longueur de Cycle : la Fonction LCICLO .....</i>	230
.2.2.1. La fonction KCALC .....	231
.2.3. <i>La fonction OPTIMA : Calcul du <math>K_{\text{infini}}</math> du Réacteur .....</i>	232
.2.4. <i>La fonction BORO : Calcul du <math>K_{\text{infini}}</math> du Réacteur avec Bore.....</i>	233
<b>A2 : LE CODE TERMICA .....</b>	<b>235</b>
.1. CALCULS DES TEMPERATURES : LE CODE TERMICA.....	235
.1.1. <i>Equations et discrétisation .....</i>	235
.1.1.1. Conditions de bords.....	236
.1.2. <i>Ligne de calcul .....</i>	237
.1.2.1. La fonction LEERDATOS.....	239
.1.2.2. La fonction KONDUCTIVIDAD.....	241
.1.2.3. La fonction DKONDUCTIVIDAD .....	243
.1.2.4. La fonction POTCALC .....	244
.1.2.5. La fonction MATCALC.....	244
.1.2.6. La fonction POTLINEAL.....	245
<b>A3 : DIFFUSIVITE THERMIQUE.....</b>	<b>247</b>
.1. MESURE DE LA DIFFUSIVITE THERMIQUE .....	247
.1.1. <i>Préparation de l'Echantillon .....</i>	247
.1.2. <i>Mesure de la diffusivité thermique .....</i>	247
.1.3. <i>Méthode de Giovanni.....</i>	248
<b>A4 : VALORISATIONS .....</b>	<b>249</b>

# A1 : le code CICLO

*Le code CICLO, simple programme basé sur FORTRAN 95 est un code qui permet de calculer, à partir des données d'évolution du  $K_{infini}$  d'un assemblage, le  $K_{infini}$  d'un cœur avec une gestion par N cycles en employant l'approximation donné par l'équation 3.1 du Chapitre 1.*

## .1. Ligne de calcul

Le programme CICLO, prend les valeurs d'évolution du  $K_{infini}$  des assemblages en fonction du taux de combustion avec la routine « LEERDATOS » (§.2.1) et dans une première étape détermine quelle est la longueur d'un cycle (fonction « LCICLO » ; §.2.2) en fonction de la gestion (variable IGESTION). Avec les valeurs calculées, CICLO imprime une première sortie de données en employant la routine « RENDIMIENTO ».

Le programme peut ensuite réaliser, à la demande de l'utilisateur, les calculs pour déterminer l'évolution du  $K_{infini}$  dans un cœur employant la routine « OPTIMA » (§.2.3, page 232).

Finalement, CICLO peut réaliser le calcul d'évolution du facteur de multiplication à concentration de bore constante employant l'évolution de  $K_{infini}$  déterminée par APOLLO 2.8 pour l'assemblage par moyen de la fonction « BORO » (§.2.4, page 233).

```

01  PROGRAM CICLO
02  C      Version 2011
03  C      Auteur : Dario PIECK
04  C      NOTES : CHECK
05  C DEFINICION DE VARIABLE
06      IMPLICIT REAL*8 (A-H,K-Z)
07      CHARACTER*1 OPTION1
08      INTEGER IGESTION
09      DIMENSION DATO(2,150)
10      COMMON DATO,IGESTION
11  C PROGRAMA
12      CALL LEERDATOS
13      L=LCICLO(IGESTION)
14      CALL RENDIMIENTO(L)
15      WRITE(*,*) 'APPELER LA FONCTION OPTIMA? Y/N'
16      READ(*,*)OPTION1
17      IF(OPTION1(:1).EQ. 'Y') CALL OPTIMA
18
19      WRITE(*,*) 'CALCUL DE CYCLE AVEC ACIDE BORIQUE ? Y/N'
20      READ(*,*)OPTION1
21      IF(OPTION1(:1).EQ. 'Y') CALL BORO
22  END

```

### Ligne de calcul de CICLO

Dans la suite, les fonctions et routines seront décrites.



## .2. Descriptions des Fonctions et Routines

### .2.1. Lectures des Données : La Fonction LEERDATOS

La première action est la lecture des données, ceci est fait par moyen de la fonction **LEERDATOS**. La première donnée à fournir dans le fichier est le nombre de gestion. Ensuite, les données lues sont le taux de combustion en [MWj/tU] et le  $K_{infini}$  de l'assemblage. Ces données sont arrangées sous forme de matrice (**DATO** [taux de combustion,  $K_{infini}$ ]). Le nombre maximal de valeurs à fournir est de 150. Ces données doivent être fournies dans un fichier appelé INPUT.DAT.

```

01 C =====
02 C ROUTINE      : LEER DATOS
03 C Version 2011
04 C Auteur : Dario PIECK
05 C NOTES  : CHECK
06 C =====
07 SUBROUTINE LEERDATOS
08   INTEGER I,J, IGESTION
09   REAL*8   DATO
10   DIMENSION DATO(2,150)
11   COMMON   DATO,IGESTION
12
13   PRINT*, ' Calculateur de cycle de vie V1.0, DEVELOPPED BY PIECK '
14   WRITE(*,*) ' Lecture des données du fichier : INPUT.DAT '
15   OPEN (7, FILE='INPUT.DAT', STATUS='OLD')
16   READ(7,*)IGESTION
17 C 1= BU Y 2=KINF
18 DO I=1,2
19   DO J=1,150
20     READ(7,*)DATO(I,J)
21   END DO
22 END DO
23 CLOSE (7)
24 RETURN
25 C - - - - -
26 END

```

Routine LEERDATOS

### .2.2. Calcul de la Longueur de Cycle : la Fonction LCICLO

La fonction **LCICLO** emploie l'équation 3.1 du Chapitre 1 pour calculer le taux de combustion qui rend critique le réacteur ( $K_{infini} = 1.025$ ). L'argument à fournir dans la fonction est le nombre de cycles de la gestion (**IGESTION**). Cela est fait par itération, en commençant par une valeur de longueur de cycle préétablie (16 250 MWj/tU).

```

01 C =====
02 C ROUTINE      : LCICLO
03 C Version 2011
04 C Auteur : Dario PIECK
05 C NOTES  : CHECK
06 C DESCRIPTION : Calcul la longueur d'un cycle pour
07 C             une gestion de IGESTION pas.
08 C =====
09 REAL*8 FUNCTION LCICLO(IGESTION)
10 IMPLICIT REAL*8 (A-Z)
11 INTEGER I,IGESTION,II
12 C Initialisation
13 I=1
14 L=16250.0
15 100 CONTINUE
16 IF (I .GT. 4000) THEN ! P/ EVITER LOOP INFINI
17   WRITE(*,*) 'Problème de convergence',L,I ! P/ EVITER LOOP INFINI
18   RETURN ! P/ EVITER LOOP INFINI
19 END IF ! P/ EVITER LOOP INFINI
20
21 K=0.0
22 DO II=1,IGESTION
23   K=KCALC(L*II)+K
24 END DO
25 K=K/IGESTION
26
27 IF (K .LE. 1.024) THEN
28   L=L-25.

```

```

25      I=I+1
26      GO TO 100
27  END IF
28  IF( K .GE. 1.026) THEN
29      L=L+25.
30      I=I+1
31      GO TO 100
32  END IF
33  C FIN PREMIERE ETAPE, AUGMENTATION DE LA PRECISION
34  J=1
35  200 CONTINUE
36  IF (J .GT. 400) THEN
37      WRITE(*,*) 'Problème de convergence',L,J
38      RETURN
39  END IF
40  K=0.0
41  DO II=1,IGESTION
42      K=KCALC(L*II)+K
43  END DO
44  K=K/IGESTION
45  IF(K .LE. 1.0249) THEN
46      L=L-1.
47      J=J+1
48      GO TO 200
49  END IF
50  IF( K .GE. 1.0251) THEN
51      L=L+1.
52      J=J+1
53      GO TO 200
54  END IF
55  LCICLO=L
56  RETURN
57  C -----
58  END

```

#### Routine LCICLO

### .2.2.1. La fonction KCALC

La fonction **KCALC** permet de calculer le  $K_{infini}$  d'un assemblage par interpolation des valeurs contenues dans la matrice **DATO**[taux de combustion,  $K_{infini}$ ]. **KCALC** renvoie la valeur de  $K_{infini}$  qui correspond à l'argument **BU** (taux de combustion)

```

01  C =====
02  C ROUTINE      : K CALCULA K(BU)
03  C Version November 2011
04  C Auteur : Dario PIECK
05  C NOTES : CHECK
06  C DESCRIPTION :
07  C =====
08  REAL*8 FUNCTION KCALC(BU)
09  C
10  IMPLICIT REAL*8 (A-H,K-Z)
11  INTEGER I,J,IGESTION
12  REAL*8 DATO
13  DIMENSION DATO(2,150)
14  COMMON DATO, IGESTION
15
16  DO I=1,150
17      IF(DATO(1,I) .GT. BU) THEN
18          BU1=DATO(1,I)
19          BU2=DATO(1,I+1)
20          K1=DATO(2,I)
21          K2=DATO(2,I+1)
22          M=(K1-K2)/(BU1-BU2) ! PENTE
23          B=K1-M*BU1          ! ORDONEE A L'ORIGIN
24          KCALC=M*BU+B        ! INTERPOLATION LINEAIRE
25          GO TO 111
26      END IF
27  END DO
28  WRITE(*,*) 'Problème avec l'argument BU = ',BU
29  111 CONTINUE
30  RETURN
31  C -----
32  END

```

#### La fonction KCALC

### .2.3. La fonction OPTIMA : Calcul du $K_{infini}$ du Réacteur

La fonction « **OPTIMA** » calcul l'évolution du  $K_{infini}$  du cœur en fonction du taux de combustion à partir des valeurs contenues dans la matrice **DATO**, le nombre de gestion **IGESTION**, et la longueur du cycle **L**. Le calcul est fait par l'application directe de l'équation 3.1 du Chapitre 1.

La fonction permet également de fixer le  $K_{infini}$  maximal du cœur (variable **TOPE**) et de récupérer l'évolution du facteur de multiplication infini des assemblages permettant d'atteindre cette condition. Cela est fait en utilisant l'équation 3.7 du Chapitre 3. Les courbes « idéal » et « critique » ont été obtenues en employant la fonction « **OPTIMA** » avec des valeurs de  $K_{infini}$  maximal de 1.050 et 1.025 respectivement.

```

01 C =====
02 C ROUTINE      : OPTIMA CALCULATOR
03 C Version November 2011
04 C Auteur : Dario PIECK
05 C NOTES : CHECK
06 C DESCRIPTION :
07 C =====
08 C SUBROUTINE OPTIMA
09 C IMPLICIT REAL*8 (A-H,K-Z)
10 C INTEGER IGESTION,BU,BU1,X,XX
11 C DIMENSION DATO(2,150),KMODIF(2,150),KCICLO(150)
12 C COMMON DATO,IGESTION
13 C ONT FIXE UNE VALEUR MAXIMALE DE KINF POUR LE REACTEUR A NE PAS DEPASSER
14 C WRITE(*,*)'K-INF COEUR MAX TOLERE ? 1.050 ?'
15 C READ(*,*)TOPE
16 C WRITE(*,*)'J'AI LU KINF MAX = ',TOPE, ' DU COEUR PENDANT LE CYCLE'
17 C CERO=0.0
18 C LECTURE DES TAUX DE COMBUSTION
19 C L=LCICLO(IGESTION)
20 C WRITE(*,*)L
21 C DO BU=1,150
22 C BURNUP=DATO(1,BU)
23 C BU1=BU
24 C CALCULE DE KINF POUR LE COEUR ENTRE 0 ET L (LONGUEUR DU CYCLE)
25 C IF (BURNUP .GE. L) GO TO 700
26 C KNUC=0.0
27 C DO X=0,(IGESTION-1)
28 C KNUC=KCALC(BURNUP+L*X)+KNUC
29 C END DO
30 C KNUC=KNUC/IGESTION
31 C SI KINF POUR LE COEUR EST SUPERIEUR AU MAXIMUN ETABLI, ALORS ON CORRIGE LA VALEUR DE K ASSEMBLAGE
32 C IF (KNUC .GE. TOPE) THEN
33 C KMODIF(2,BU)=TOPE*IGESTION
34 C DO XX=1,IGESTION-1
35 C KMODIF(2,BU)=KMODIF(2,BU)-KCALC(BURNUP+L*XX)
36 C KCICLO(BU)=TOPE
37 C END DO
38 C END IF
39 C SI PAS BESOIN DE CORRIGER, ALORS ON FAIT UNE COPIE
40 C IF (KNUC .LT. TOPE) THEN
41 C KMODIF(2,BU)=KCALC(BURNUP)
42 C KCICLO(BU)=KNUC
43 C END IF
44 C END DO
45 C 700 CONTINUE
46 C WRITE(*,*)'Sortie DE OPTIMA'
47 C WRITE(*,*)'MWj/tu K OPTIMA'
48 C DO BU=1,BU1-1
49 C WRITE(*,800)DATO(1,BU),KMODIF(2,BU)
50 C END DO
51 C DO BU=BU1,150
52 C WRITE(*,800)DATO(1,BU),DATO(2,BU)
53 C END DO
54 C WRITE(*,*)'Sortie DE CICLO OPTIMA'
55 C DO BU=1,BU1-1
56 C WRITE(*,800)DATO(1,BU),KCICLO(BU)
57 C END DO
58 C 800 FORMAT(' ',F7.0,' ',F7.4,' **')
59 C RETURN
60 C END

```

## Fonction OPTIMA

**.2.4. La fonction BORO : Calcul du  $K_{infini}$  du Réacteur avec Bore**

Cette fonction permet de calculer le  $K_{infini}$  d'un cœur avec un empoisonnement par acide borique. Le calcul est réalisé en employant l'équation 3.1 du Chapitre 1, mais en employant la longueur de cycle des assemblages standards<sup>160</sup> (qui peut être introduit par l'utilisateur, L). Les courbes « 1500ppm » et « 600ppm » de concentration d'acide borique, présentées au Chapitre 1 ont été obtenues en employant la fonction BORO avec des valeurs de  $K_{infini}$  obtenus avec APOLLO.

```

01 C =====
02 C ROUTINE      : BORON CALCULATOR
03 C Version Mars 2013
04 C Auteur : Dario PIECK
05 C NOTES : CHECK
06 C DESCRIPTION :
07 C =====
08 SUBROUTINE BORO
09
10 IMPLICIT REAL*8 (A-H,K-Z)
11 INTEGER IGestion,BU,BU1,X,XX
12 DIMENSION DATO(2,150),KMODIF(2,150),KCICLO(150)
13 COMMON DATO,IGESTION
14
15 WRITE(*,*)'LCICLO Sans BORE ? (Mwd/tU)'
16 READ(*,*)L
17 WRITE(*,*)L
18 DO BU=1,150
19 BURNUP=DATO(1,BU)
20 BU1=BU
21 C Pour le premier cycle
22 IF (burnup .GE. L) GOTO 700
23 KNUC=0.0
24 DO X=0,(IGESTION-1)
25 KNUC=KCALC(BURNUP+L*X)+KNUC
26 END DO
27 KNUC=KNUC/IGESTION
28 WRITE(*,*)KNUC
29 KMODIF(2,BU)=KCALC(BURNUP)
30 KCICLO(BU)=KNUC
31 END DO
32
33 700 CONTINUE
34
35 WRITE(*,*)'Fin du calcul avec BORO'
36 WRITE(*,*)'MWD/TNU K OPTIMA'
37 DO BU=1,BU1-1
38 WRITE(*,800)dato(1,BU),KMODIF(2,BU)
39 END DO
40 DO BU=BU1,150
41 WRITE(*,800)dato(1,BU),DATO(2,BU)
42 END DO
43 WRITE(*,*)'Fin d'impression des sorties de BORO'
44 DO BU=1,BU1-1
45 WRITE(*,800)dato(1,BU),KCICLO(BU)
46 END DO
47 WRITE(*,800)L,1.025
48 800 FORMAT(' ',F7.0,' ',F7.4,' **')
49
50 RETURN
51 END

```

Fonction BORO.

<sup>160</sup> Pour l'EPR™, L est estimée à 16.6 GWj/tU.



# A2 : le code TERMICA

*Le code TERMICA, simple programme basé sur FORTRAN 95 est un code qui permet de calculer, pour une géométrie 2D cylindrique, le profil de température des pastilles.*

## .1. Calculs des Températures : le Code TERMICA

Le calcul du profil de température est fait à partir des données de densité de puissance en fonction du rayon d'un crayon (obtenues avec le code APOLLO 2.8). Le code emploie comme approximation que la température de surface de la pastille est fonction de la puissance totale dégagée par pastille<sup>161</sup>.

### .1.1. Equations et discrétisation

Pour une géométrie cylindrique, telle un crayon combustible REP, l'équation de la conduction de la chaleur en état stationnaire est donnée par [Incropera, 2007]<sup>162</sup>,

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( \lambda r \frac{dT}{dr} \right) + q_v = 0 \quad \text{Équation .1.1}$$

Où,  $\lambda$  est la conductivité thermique du matériau [W/m °C] et  $q_v$  est la densité de puissance [W / m<sup>3</sup>] de la pastille. Cette expression peut être développée mathématiquement comme suit,

$$\frac{d\lambda}{dr} r \frac{dT}{dr} + \lambda \left( \frac{dT}{dr} + r \frac{d^2T}{dr^2} \right) + q_v r = 0 \quad \text{Équation .1.2}$$

Notons ici que la symétrie cylindrique permet de relier la dépendance de conductivité thermique avec le rayon peut être modifié en faisant un changement de variable,

$$\frac{d\lambda}{dr} = \frac{d\lambda}{dT} \frac{dT}{dr} \quad \text{Équation .1.3}$$

En remplaçant, on parvient à l'expression exacte,

$$\frac{d\lambda}{dT} r \left( \frac{dT}{dr} \right)^2 + \lambda \left( \frac{dT}{dr} + r \frac{d^2T}{dr^2} \right) + q_v r = 0 \quad \text{Équation .1.4}$$

A présent, on est en condition d'appliquer la méthode de discrétisation par différences

<sup>161</sup> Ici appelée « corrélation de Tsup »

<sup>162</sup> Incropera, F. P., DeWitt, D. P., Bergman, T. L., & Lavine, A. S. (2007). *Fundamentals of heat and mass transfer*. Hoboken, NJ: John Wiley.



finies [Kaw, 2012]<sup>163</sup>, en sachant que,

$$\left\{ \begin{array}{l} \left. \frac{dT}{dr} \right|_i = \frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta r_i} \\ \left. \frac{d^2T}{dr^2} \right|_i = \frac{T_{i+1} + T_{i-1} - 2T_i}{\Delta r_i^2} \end{array} \right. \quad \text{Équation .1.5}$$

$$\Delta r_i = r_i - r_{i-1}$$

Et en remplaçant

$$\left. \frac{d\lambda}{dT} \right|_i r_i \left( \frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta r_i} \right)^2 + \lambda_i \left( \frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta r_i} + r_i \frac{T_{i+1} + T_{i-1} - 2T_i}{\Delta r_i^2} \right) + q_{vi} r_i = 0 \quad \text{Équation .1.6}$$

Où,  $q_{vi}$  est la densité de puissance au point  $i$ .

Finalement, il est possible d'obtenir  $T_{i+1}$ , selon :

$$T_{i+1} = \Delta r_i^2 \left[ \frac{-q_{vi} - \left. \frac{d\lambda}{dT} \right|_i \left( \frac{T_i - T_{i-1}}{\Delta r_i} \right)^2}{\lambda_i} - \frac{T_i - T_{i-1}}{r_i \Delta r_i} \right] - T_{i-1} + 2T_i \quad \text{Équation .1.7}$$

Il faut noter qu'il faut tenir compte que seulement 92 % de la puissance thermique du réacteur provient de la pastille, le 8 % restant est dissipé directement dans le caloporteur et les internes du réacteur [Herer, 1999]<sup>164</sup>. Ainsi le terme  $q_v$  employé dans les données d'entrée doit tenir compte de cet aspect.

### .1.1.1. Conditions de bords

Les conditions de bords utilisées pour réaliser le calcul sont les suivantes :

- Par symétrie, le flux de chaleur est nulle au centre de la pastille, donc le gradient de température doit être égal à zéro :

$$\left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=0} = 0.0 \Rightarrow T_0 = T_1 \quad \text{Équation .1.8}$$

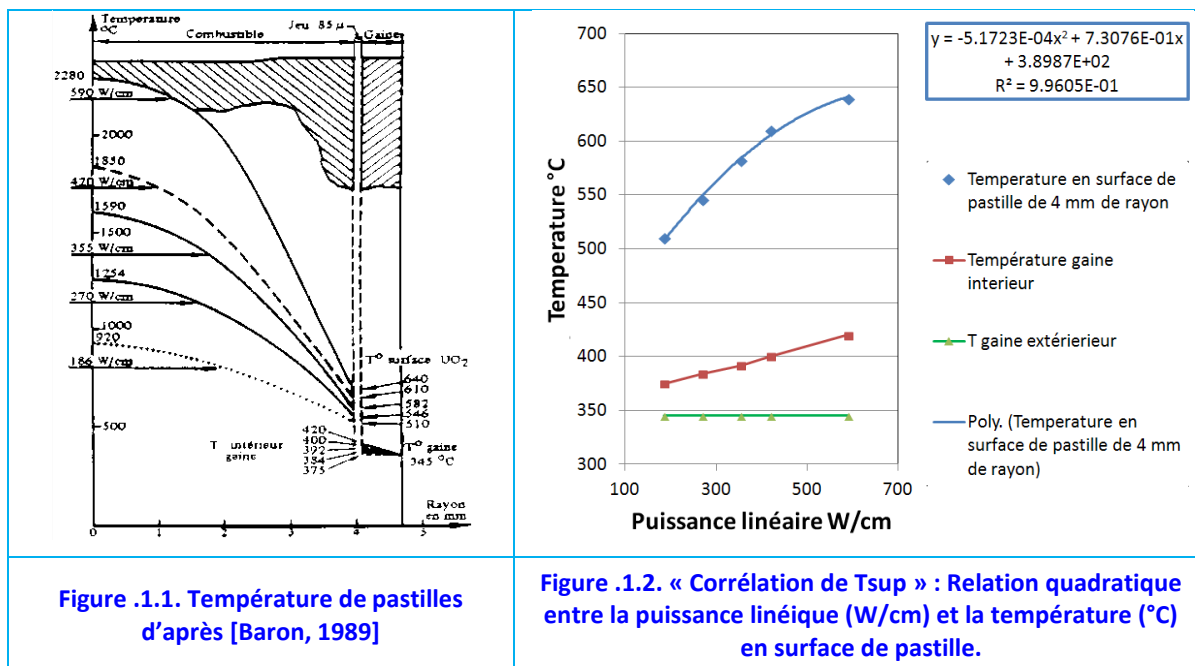
- Température de surface : 2 options :
  - Fixée par utilisateur (dans le fichier INPUT.DAT) ; (§.1.2.1).
  - En employant la « corrélation de  $T_{sup}$ <sup>165</sup> ». Celle-ci permet de relier la puissance linéique du crayon à la température de surface de la pastille en considérant un jeu pastille-gaine de 85µm. En effet, le calcul de la température de surface de pastille est complexe, Figure .1.1, et dépend de plusieurs mécanismes de transfert de la chaleur entre le modérateur et la pastille : radiation, convection et conduction. Une approximation, ici employée, consiste à supposer que cette température a une dépendance de premier

<sup>163</sup> Kaw, A., Nguyen, C., & Snyder, L. (2012). *Finite Difference Method*. mathforcollege.com.

<sup>164</sup> Herer, C., & Gallori, D. (1999). *Thermohydraulique des réacteurs à eau sous pression. Techniques de l'Ingénieur, Génie nucléaire, BN 3050*.

<sup>165</sup>  $T_{sup}$  = Température superficiel.

ordre avec la puissance. Cette dépendance est quadratique, comme cela est montré sur la Figure .1.2. Elle a été établie à partir du travail de [Baron, 1989]<sup>166</sup> avec un facteur de corrélation,  $R^2$ , de 0.996.



## .1.2. Ligne de calcul

Le code, commence par la lecture du fichier **INPUT.DAT**, dans lequel l'utilisateur à introduit les valeurs de densité de puissance en fonction du rayon de la pastille parmi d'autres, en employant la sub-routine **LEERDATOS** (§.1.2.1).

Après avoir défini les vecteurs de discrétisation radial (en considérant la quantité de points de calculs données par l'utilisateur : **NODOS** [lignes 15-19]), de densité de puissance (en employant la fonction **POTCALC** [lignes 21-23]) (§.1.2.4) et de type de matériau (avec la fonction **MATCALC** [lignes 25-27]) (§.1.2.5).

La puissance linéique peut être déterminée à partir des volumes des couronnes et leur densités de puissance (si **QL=1.0**) ou bien imposée par l'utilisateur (Si **QL** est différent de 1.0, par exemple **QL=100** en W/cm) en faisant usage de la fonction **POTLINEAL** [lignes 31-32] (§.1.2.6).

La température à la surface de la pastille peut être déterminée par la « corrélation de Tsup » (si **TSUP=1.0**) [lignes 34-36] ou bien fixé par l'utilisateur (par exemple **TSUP =389.0** en °C).

L'initialisation du calcul commence par la supposition d'une première température centrale de pastille : **Tguess** (900°C) [ligne 42]. L'application de l'équation 1.8, permet de statuer que  $T_1=T_2=T_{guess}$ .

Ensuite, l'algorithme calcule en boucle, pour chaque pas de calcul **i+1**, la conductivité thermique et la valeur de la dérivée de la conductivité au point  $r_i$  avec les fonctions **KON-**

<sup>166</sup> Baron, D., & Bouffieux, R. (1989). Le crayon combustible des réacteurs à eau pressurisée de grande puissance (Tranches 900 et 1300 MWe). Rapport EDF-HT.M2/88-27A

DUCTIVIDAD (§.1.2.2) et DKONDUCTIVIDAD (§.1.2.3) (elles sont déterminées en fonction de la température du point  $i$  et du type de matériau du point  $i$ ) [lignes 48-50].

Enfin l'équation 1.8 est employée pour calculer la température  $T_{i+1}$  du point  $i+1$  [lignes 52-55].

La température calculée à la surface de la pastille doit être égale, avec une certaine tolérance, à  $TSUP$ . Si la différence au carré entre  $TSUP$  et  $T_{nodos+1}$  est supérieure à  $0.5^{\circ}\text{C}$ , alors une correction est effectuée sur  $T_{guess}$ , la température au centre de pastille. Cette correction est la moitié de la différence  $TSUP - T_{nodos+1}$  [lignes 62-72].

Une fois que la température en surface de pastille est convergée, le programme imprime un fichier avec les résultats obtenus [lignes 76-86].

```

01      PROGRAM TERMICA
02      C      Version 2013
03      C
04      C      Auteur : Dario PIECK
05
06      C DEFINITION DES VARIABLES
07      IMPLICIT REAL*8 (A-H,K-Z)
08      REAL*8    DATO,R,T,DELTAR,RPELLET,Q,tolerancia,Ko,QL,ALFA,TSUP
09      INTEGER   NODOS,MAY,I,II,MATERIAL,J,K,  kompteur
10      DIMENSION DATO(3,20),POTVOL(500),T(500),R(500),MATERIAL(500)
11      COMMON /MATRIX/  DATO,RPELLET,NODOS,MAY,QL,ALFA,TSUP,Bb
12
13      C LECTURES DES DONNEES
14      CALL LEERDATOS
15
16      C CREER VECTEUR RADIAL
17      DELTAR=RPELLET/NODOS
18      R(1)=0.0
19      DO I=2,NODOS+1
20          R(I)=DELTAR+R(I-1)
21      END DO
22
23      C CREER VECTEUR DE DENSITE de PUISSANCE (W/cm3)
24      DO J=1,NODOS+1
25          POTVOL(J)= POTCALC(R(J))
26      END DO
27
28      C CREER VECTEUR DES MATERIAUX
29      DO K=1,NODOS+1
30          MATERIAL(K)= MATCALC(R(K))
31      END DO
32
33      C DATOS(1,2,3) : (1)rayon en cm (2)Matériau (3)Densité de puissance
34      C NODOS = points de calculs
35      C CALCUL DE LA PUISSANCE TOTAL DEGAGEE, Q linéaire en W/cm
36      Q=POTLINEAL(DELTAR)
37      Q=Q*ALFA
38
39      C CALCUL de la température de surface avec LA CORRELATION DU THESARD
40      IF (tSUP .EQ. 1.0) THEN
41          Tsup=-0.0005172253*Q**2 + 0.7307627684*Q + 389.8697306743
42          WRITE(*,*) 'TEMPERATURE DE SURFACE = ',tSUP, ' °C (Estimée Par La Corrélation du Thé-
43      sard)'
44      ELSE
45          WRITE(*,*) 'TEMPERATURE DE SURFACE = ',tSUP, ' °C (fixée par l'utilisateur)'
46      END IF
47
48      C INITIALISATION DU COMPTEUR d'ITERATIONS kompteur, de la température centrale de la pastille
49      kompteur =0
50      Tguess=900.0
51
52      C Application de l'équation 1.8
53      100  T(1)=Tguess
54          T(2)=Tguess
55
56      C ITERATION
57      kompteur = kompteur +1
58      DO i=2,NODOS+1
59          Ko= KONDUCTIVIDAD(MATERIAL(I),T(I))
60          DK=DKONDUCTIVIDAD(MATERIAL(I),T(I))
61
62      C Application de l'équation discrétisée 1.7
63          T(i+1)=
64          +      -T(i-1)+2*T(i)+deltar**2*
65          +      ((-alfa*potvol(i)-(DK)*(T(i)-T(i-1))**2/deltar**2)/Ko-
66          +      (T(i)-T(i-1))/R(I)/deltar)
67      END DO

```

```

58 C Si l'itération prend plus de 100 pas de calculs, alors ARRETER itérations et imprimer
59 IF (kompteur.GT.100) THEN
60 GOTO 202
61 END IF
62 C VERIFICATION DE LA TEMPERATURE EN SURFACE DE PASTILLE
63 TOLERANCIA=0.5
64 IF ((T(nodos+1)-Tsup)**2.LT.tolerancia)GOTO 202
65 IF (T(nodos+1) .LT. (TSUP-TOLERANCIA)) THEN
66 c Pas convergée, Si inférieure alors augmenter Tguess
67 Tguess = Tguess+(TSUP - T(nodos+1))/2
68 GO TO 100
69 ELSE IF (T(nodos) .GT. (TSUP+TOLERANCIA)) THEN
70 c Pas convergée, Si supérieure alors réduire Tguess
71 Tguess = Tguess+(TSUP - T(nodos+1))/2
72 GO TO 100
73 END IF
74 C Si égale, dans la limite de la tolérance, alors finir le calcul
75 202 CONTINUE
76 C IMPRESSION DES RESULTATS
77 OPEN (6, FILE='SORTIE.TXT', STATUS='old')
78 IF (kompteur.GT.100) THEN
79 WRITE(6,*) '***** ATTENTION : PAS DE CONVERGENCE *****'
80 END IF
81 WRITE(6,*) ' R (cm) T (oC)'
82 DO I=1,nodos+1
83 WRITE(6,800)R(I),T(i)
84 END DO
85 WRITE(6,*)Q, ' W/cm'
86 CLOSE (6)
87 c
88 800 FORMAT(' ',F8.5,' ',F7.2,' ')
89 END

```

#### Ligne de calcul de TERMICA

### .1.2.1. La fonction LEERDATOS

La routine LEERDATOS permet de lire le jeu de données fournies dans un fichier nommé INPUT.DAT. Les valeurs à fournir sont : la quantité de points de calcul (**NODOS**), la puissance linéique totale (**QL**), le rayon de la pastille (**RPELLET**), la température de surface de pastille (**TSUP**), et le taux de combustion moyen de la pastille (**Bb**, si le matériau N°8 est considéré).

Ensuite faut définir la quantité de couronnes employée par APOLLO, leur rayon relatif (r/R total), le type de matériau de chaque couronne (cf. [Tableau .1.1](#)) et la densité de puissance [ $\text{W cm}^{-3}$ ] obtenue par couronne par APOLLO.

Si la valeur de puissance linéique, QL, est égale à 1.0, alors le code fera l'intégration des densités de puissance de chaque couronne et calculera la puissance totale. D'autre part, si QL est différente de 1.0, alors TERMICA utilisera cette valeur comme puissance linéique total et corrigera les densités de puissance fournies afin d'être en accord avec cette valeur.

De même la température à la surface de la pastille, TSUP, peut être calculé par une corrélation en fonction de la puissance linéique (TSUP=1.0), ou bien être fixée par l'utilisateur (cf. [Figure .1.2](#)).

```

01 C =====
02 C ROUTINE : LEER DATOS
03 C LAST VERSION : Mai 2013
04 C NOTES :
05 C ISSUED BY : Dario PIECK
06 C DESCRIPTION : Lecture du fichier de données
07 C =====
08 SUBROUTINE LEERDATOS
09 CHARACTER*1 X
10 INTEGER I,J,K,NODOS,MAY
11 REAL*8 DATO,RPELLET,QL,ALFA,TSUP,Bb
12 DIMENSION DATO(3,20)
13 COMMON /MATRIX/ DATO,RPELLET,NODOS,MAY,QL,ALFA,TSUP,Bb

```

```

14 PRINT*, 'Calculateur de profile de Température. Développé par D. PIECK '
15 WRITE(*,*) ' Lecture de données: INPUT.DAT'
16 OPEN (7, FILE='INPUT.DAT', STATUS='OLD')
17 READ(7,*)X
18 READ (7,*)NODOS
19 READ(7,*)X
20 READ (7,*)QL
21 READ(7,*)X
22 READ (7,*)RPELLET
23 READ(7,*)X
24 READ (7,*)MAY
25 READ(7,*)X
26 READ (7,*)TSUP
27 READ(7,*)X
28 READ (7,*)Bb
29 READ(7,*)X
30
31 WRITE(*,*) ' Nodes',NODOS
32 WRITE(*,*) ' Rpellet',RPELLET, ' cm'
33 WRITE(*,*) ' Couronnes',may
34 WRITE (*,*)' Burnup',Bb, ' MWd/tU'
35 Bb=Bb*0.0008815
36 WRITE (*,*)' Burnup',Bb, ' MWd/KgUO2'
37 C 1= Rayon et 2=Matériau , 3=puissance
38 DO I=1,3
39     DO J=1,MAY
40         READ(7,*)DATO(I,J)
41         WRITE(*,*)DATO(I,J)
42     END DO
43     READ(7,*)X
44 END DO
45 CLOSE(7)
46 C Pour contrôle - CHECK
47 WRITE(*,*) ' READING MATRIX DATA'
48 WRITE(*,*) ' r/R - Matériau - Densité Puissance'
49 DO J=1,MAY
50     WRITE(*,*)DATO(1,J),DATO(2,J), DATO(3,J)
51 END DO
52 RETURN
53 C - - - - -
54 END

```

#### La subroutine LEERDATOS

Les valeurs des rayons des couronnes, leurs densités de puissance et leurs types de matériaux sont gardés sous forme d'une matrice appelée DATO.

Un exemple de jeu de données est présenté ci-dessous :

01 C NODES de CALCUL sur le rayon [integer]	27 1
02 350	28 1
03 C PUISSANCE LINEAIRE [W/cm]	29 1
04 150	30 1
05 C Rayon de la pastille RPELLET [cm]	31 1
06 0.4075	32 1
07 C Nombre de couronnes, MAY [integer]	33 1
08 12	34 1
09 C TSUP [°C], SI 1.0 -> utiliser corrélation Tsup	35 1
10 1.0	36 1
11 C Taux de Combustion moyen de pastille Bb [MWj/tU]	37 1
12 0.0	38 1
13 C Vecteur r/R des couronnes (doit finir par 1.0)	39 C DENS PUISSANCE [W/cm3]
14 0.24542	40 59.73
15 0.31781	41 60.73
16 0.44945	42 62.35
17 0.55047	43 65.17
18 0.63563	44 68.89
19 0.71066	45 74.10
20 0.77849	46 81.98
21 0.84086	47 95.44
22 0.89892	48 121.79
23 0.95345	49 163.85
24 0.97958	50 176.86
25 1.00000	51 171.22
26 C Vecteur MATERIAU TYPE [integer]	52 C FIN DU JOB

#### Exemple de INPUT.DAT

### .1.2.2. La fonction KONDUCTIVIDAD

Les différents types de matériaux présentent des conductivités thermiques différentes. Leurs conductivités sont approximés par des polynômes de la forme,

$$\lambda(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT^5 \quad \text{Équation .1.9}$$

dont les coefficients ont été établis à partir de mesures reportées dans la littérature, comme suit, [Tableau .1.1](#) :

**Tableau .1.1. Types de matériaux considérés et limites de validité.**

Matériau	Caractéristiques	Domaine de validité	Référence
1	UO <sub>2</sub> 96%DT non irradié	100 - 2750°C	[Minato, 2001] <sup>167</sup> [Weilbacher, 1972] <sup>168</sup>
2	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8%DT, matériau non irradié (estimation)	200 - 1500°C	[Philipponneau, 1993] <sup>169</sup>
3	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4%DT, matériau non irradié	200 - 1500°C	[Philipponneau, 1993]
4	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12%DT, matériau non irradié	200 - 1500°C	[Philipponneau, 1993]
5	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%DT – irradié	100 - 1800°C	[Minato, 2001]
6	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10%DT – non irradié	100 - 1750°C	[Minato, 2001]
7	C1 (Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 80%DT) - matériau non irradié	400 - 1400°C	Cette thèse
8	UO <sub>2</sub> à 95% DT irradié (recommandations d'Halden)	100 - 1730°C 0 - 75 GWj/tUO <sub>2</sub>	[IAEA, 2006] <sup>170</sup>

Le matériau 8, UO<sub>2</sub> irradié, a un traitement différent du fait de prendre en compte le taux de combustion moyen de la pastille (recommandation [IAEA, 2006]). Cette dépendance est donnée par l'expression,

$$\lambda(T) = \frac{1}{(0.1148 + 0.0035 \cdot Bb + 2.475 \times 10^{-4} \cdot (1 - 0.00333 \cdot Bb) \cdot T)} + 0.0132 \cdot e^{0.00188 \cdot T}$$

**Équation .1.10**

Où, Bb est le taux de combustion moyen de la pastille (en unité de MWj/kgUO<sub>2</sub>)<sup>171</sup>, T est la température en [°C] et λ la conductivité thermique en unités de [W m<sup>-1</sup> °C<sup>-1</sup>].

La [Figure .1.3](#) montre quelques conductivités utilisées au cours de cette thèse.

<sup>167</sup> Minato, K., Shiratori, T., Serizawa, H., Hayashi, K., Une, K., Nogita, K., Hirai, M., et al. (2001). Thermal conductivities of irradiated UO<sub>2</sub> and (U,Gd)O<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials*, 288(1), 57-65.

Philipponneau, Y. (1993). Conductivité thermique de l'UO<sub>2</sub> gadoliné – Synthèse bibliographique et recommandation [Document interne CEA] (No. Note Technique LPCA n°19). LPCA.

<sup>168</sup> Weilbacher, J. (1972). Diffusivité thermique de l'oxyde d'uranium et de l'oxyde de thorium à haute température. *High Temp.-High Pressures*, 4, 431-438.

<sup>169</sup> Philipponneau, Y. (1993). Conductivité thermique de l'UO<sub>2</sub> gadoliné – Synthèse bibliographique et recommandation [Document interne CEA] (No. Note Technique LPCA n°19). LPCA.

<sup>170</sup> IAEA. (2006). *Thermophysical properties database of materials for light water reactors and heavy water reactors*. (Y.-E. Kim & J.-W. Park, Éd.) IAEA, TECDOC, 1496.

<sup>171</sup> La conversion de MWj/tU à MWj/kgUO<sub>2</sub> est faite par le facteur 0.0008815.



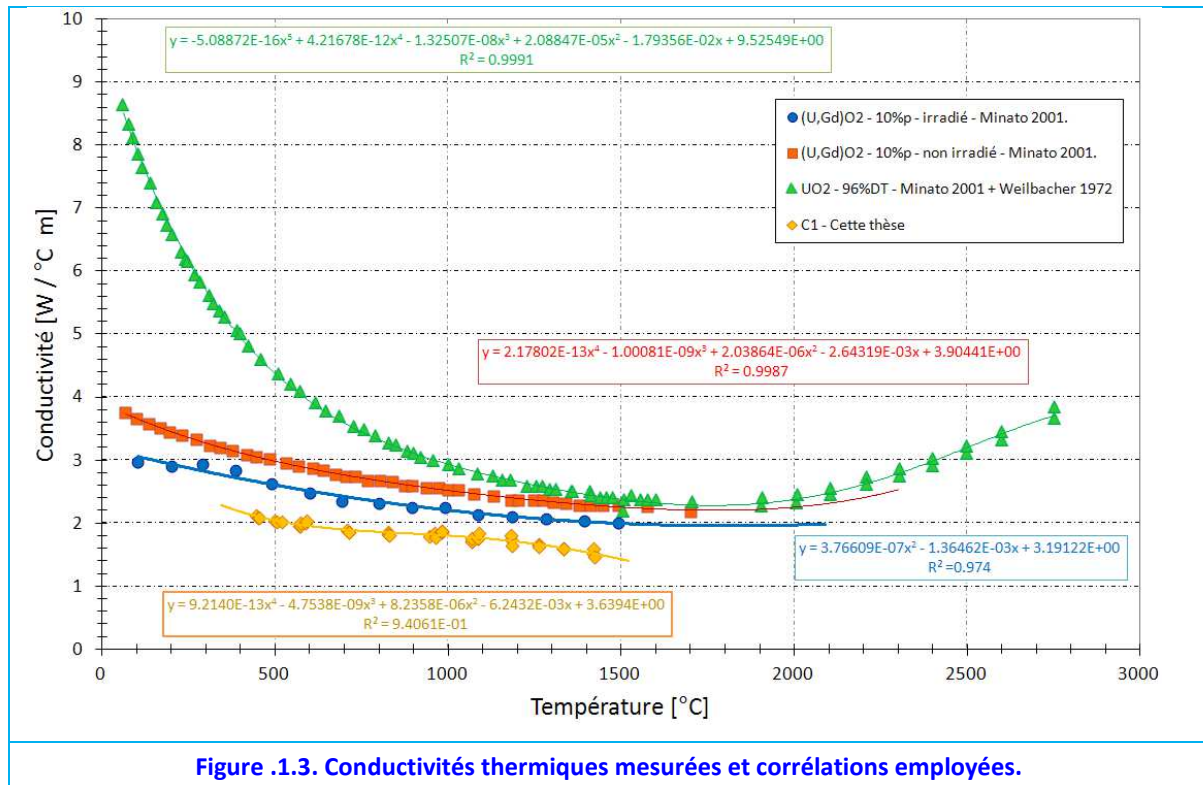


Figure 1.3. Conductivités thermiques mesurées et corrélations employées.

Les valeurs de A, B, C, D, E et F sont présentés dans les lignes de code ci-dessous :

```

01 C =====
02 C ROUTINE      : KONDUCTIVIDAD
03 C LAST VERSION : Mai 2013
04 C NOTES       :
05 C ISSUED BY    : Dario PIECK
06 C DESCRIPTION  : Calcul la conductivité en fonction du matériau et de la température
07 C =====
08 C REAL*8 FUNCTION KONDUCTIVIDAD(MATERIAL,T)
09 C   INTEGER I,J,K,NODOS,MAY,material
10 C   REAL*8  DATO, RPELLET, a, b, c, d, e, f, t, QL, ALFA, TSUP
11 C   DIMENSION DATO(3,20), a(10),b(10),c(10),d(10),e(10),f(10)
12 C   COMMON /MATRIX/  DATO,RPELLET,NODOS,MAY,QL,ALFA,TSUP,Bb
13 C   Conductivité thermique, T en [°C], K en [W/cm°C]
14 C   MATERIAL 1 = UO2 (MINATO + Weilbacher's thermal diffusivity measurements VALIDE
15 C   T<2752°C)
16 C     A(1)= 9.52549E+00
17 C     B(1)= -1.79356E-02
18 C     C(1)= 2.08847E-05
19 C     D(1)= -1.32507E-08
20 C     E(1)= 4.21678E-12
21 C     F(1)= -5.08872E-16
22 C   MATERIAL 2 = Gd2O3 8% vierge (estimation)
23 C     A(2)= 4.942430E+00
24 C     B(2)= -3.978485E-03
25 C     C(2)= 1.376830E-06
26 C     D(2)= 0.0
27 C     E(2)= 0.0
28 C     F(2)= 0.0
29 C   MATERIAL 3 = GD2O3 12% vierge (Philippponeau 93)
30 C     A(3)= 4.25859E+00
31 C     B(3)= -3.18117E-03
32 C     C(3)= 1.11290E-06
33 C     D(3)= 0.000
34 C     E(3)= 0.000
35 C     F(3)= 0.0
36 C   MATERIAL 4 = GD2O3 4% vierge (Philippponeau 93)
37 C     A(4)= 5.62627E+00
38 C     B(4)= -4.77580E-03
39 C     C(4)= 1.64076E-06
40 C     D(4)= 0.000
41 C     E(4)= 0.000
42 C     F(4)= 0.0
43 C   MATERIAL 5 = GD2O3 10% (Irradié - Minato)

```

```

44      A(5)= 3.19122
45      B(5)= - 1.36462E-03
46      C(5)= 3.76609E-07
47      D(5)= 0.000
48      E(5)= 0.000
49      F(5)= 0.0
50      C MATERIAL 6 = GD203 10% (vierge - Minato)
51      A(6)= 3.904410E+00
52      B(6)= -2.643190E-03
53      C(6)= 2.038640E-06
54      D(6)= -1.000810E-09
55      E(6)= 2.178020E-13
56      F(6)= 0.000
57      C MATERIAL 7 = C1 (Thèse PIECK)
58      A(7)= 2.08920E+00
59      B(7)= 9.11780E-04
60      C(7)= -2.56610E-06
61      D(7)= 1.74470E-09
62      E(7)= -3.27580E-13
63      F(7)= 0.0
64
65      C MATERIAL 8 = UO2 irradié (Halden Recomendation)
66
67      C CALCUL
68      IF(MATERIAL.EQ.8) THEN
69          KONDUCTIVIDAD=1.0/(0.1148+0.0035*Bb+2.475E-4*(1.0-0.00333*Bb)*T)+
70      + 0.0132*EXP(0.00188*T)
71          KONDUCTIVIDAD=KONDUCTIVIDAD/100.0
72          GOTO 399
73      END IF
74
75      C CALCUL
76      KONDUCTIVIDAD= ( A(MATERIAL)+B(MATERIAL)*T+C(MATERIAL)*T**2+
77      + D(MATERIAL)*T**3+E(MATERIAL)*T**4+
78      + F(MATERIAL)*T**5 )/100.0
79      399 CONTINUE
80      RETURN
      END

```

#### La fonction KONDUCTIVIDAD

### .1.2.3. La fonction DKONDUCTIVIDAD

Similairement à la fonction **KONDUCTIVIDAD**, elle emploie les coefficients des polynômes de conductivité thermique obtenue issus de la littérature pour calculer la dérivée de la conductivité en fonction de la température pour chaque matériau, selon,

$$\left. \frac{d\lambda(T)}{dT} \right|_T = B + 2CT + 3DT^2 + 4ET^3 + 5FT^4 \quad \text{Équation .1.11}$$

Le matériau 8 a un traitement mathématique différent. Pour le calcul de la dérivée, la conductivité thermique est calculée à deux températures différentes ( $\Delta T=10^\circ\text{C}$ ). Ensuite la différence entre les deux valeurs obtenues est divisée par  $\Delta T$  [ligne 25].

```

01      C =====
02      C ROUTINE      : DKONDUCTIVIDAD
03      C LAST VERSION : Mai 2013
04      C NOTES       :
05      C ISSUED BY    : Dario PIECK
06      C DESCRIPTION  : Calcul la dérivée de la conductivité en fonction du matériau et de la tempé-
07      rature
08      C =====
09      REAL*8 FUNCTION DKONDUCTIVIDAD (MATERIAL,T)
10      INTEGER I,J,K,NODOS,MAY,material
11      REAL*8 DATO,RPELLET,a,b,c,d,e,f,t,QL,ALFA,TSUP
12      DIMENSION DATO(3,20),a(10),b(10),c(10),d(10),e(10),f(10)
13      COMMON /MATRIX/ DATO,RPELLET,NODOS,MAY,QL,ALFA,TSUP,Bb
14      C CALCUL si irradié
15      IF(MATERIAL.EQ.8) THEN
16          dk=1.0/(0.1148+0.0035*Bb+2.475E-4*(1.0-0.00333*Bb)*T)+
17      + 0.0132*EXP(0.00188*T)
18          dk=dk/100.0

```

```

19      T2=T+10.0
20
21      di=1.0/(0.1148+0.0035*Bb+2.475E-4*(1.0-0.00333*Bb)*T2)+
22      + 0.0132*EXP(0.00188*T2)
23      di=di/100.0
24
25      DKONDUCTIVIDAD=(di-dk)/(T2-T)
26      GOTO 499
27
28  END IF
29
30 C  CALCUL
31      DKONDUCTIVIDAD=(+B(MATERIAL)+2*C(MATERIAL)*T+3*D(MATERIAL)*T**2+
32      + 4*E(MATERIAL)*T**3+
33      + 5*F(MATERIAL)*T**4 )/100.0
34  499  CONTINUE
      RETURN
      END

```

#### La fonction DKONDUCTIVIDAD

### .1.2.4. La fonction POTCALC

Cette fonction prend comme argument la position radiale et renvoie la valeur de la densité de puissance par lecteur du jeu de donnée introduit dans la matrice DATO.

```

01  C =====
02  C ROUTINE      : POTCALC(R)
03  C LAST VERSION :
04  C NOTES       :
05  C ISSUED BY   : Dario PIECK
06  C DESCRIPTION :
07  C =====
08      REAL*8 FUNCTION POTCALC(R)
09      IMPLICIT REAL*8 (A-H,K-Z)
10      INTEGER I,J,MAY,NODOS
11      REAL*8  DATO,R,RPELLET,QL,ALFA,TSUP,Bb
12      DIMENSION DATO(3,20)
13      COMMON /MATRIX/  DATO,RPELLET,NODOS,MAY,QL,ALFA,TSUP,Bb
14      DO I=1,MAY
15          IF(DATO(1,I)*RPELLET .GT. R) THEN
16              POTCALC=DATO(3,I)
17              GOTO 1000
18          ELSE
19              POTCALC=DATO(3,MAY)
20          END IF
21      END DO
22      1000 RETURN
23  C -----
24      END

```

#### La fonction POTCALC

### .1.2.5. La fonction MATCALC

Dans TERMICA, 8 types de matériaux ont été considérés, la fonction MATCALC assigne à chaque point de calcul le matériau défini par l'utilisateur dans le job INPUT.dat.

```

01  C =====
02  C ROUTINE      : MATCALC(R)
03  C LAST VERSION :
04  C NOTES       :
05  C ISSUED BY   : Dario PIECK
06  C DESCRIPTION : DADO R, DEVUELVE EL MATERIAL
07  C =====
08      REAL*8 FUNCTION MATCALC(R)
09      IMPLICIT REAL*8 (A-H,K-Z)
10      INTEGER I,J,MAY,NODOS,MATERIAL
11      REAL*8  DATO,R,RPELLET,QL,ALFA,TSUP
12      DIMENSION DATO(3,20)
13      COMMON /MATRIX/  DATO,RPELLET,NODOS,MAY,QL,ALFA,TSUP,Bb
14
15      DO I=1,MAY
16          IF(DATO(1,I)*RPELLET .GT. R) THEN

```

```

17      MATCALC=DATO(2,I)
18      GOTO 2000
19      ELSE
20      MATCALC=DATO(2,MAY)
21      END IF
22      END DO
23      2000 RETURN
24 C -----
25      END

```

#### La fonction MATCALC

### .1.2.6. La fonction POTLINEAL

Cette fonction calcul la puissance totale dégagée par la pastille en  $\text{W cm}^{-1}$ , en considérant la distribution de puissance donnée dans le fichier INPUT.dat. Si la valeur de **QL**, n'est pas égale à 1.0, alors le facteur de correction des densités de puissance, **ALFA**, sera calculé.

```

01 C =====
02 C ROUTINE      : Potlineal(R)
03 C LAST VERSION :
04 C NOTES       :
05 C ISSUED BY    : Dario PIECK
06 C DESCRIPTION  : DADO R, DEVUELVE EL MATERIAL
07 C =====
08      REAL*8 FUNCTION POTLINEAL(R)
09      IMPLICIT REAL*8 (A-H,K-Z)
10      INTEGER I,J,MAY,NODOS,MATERIAL
11      REAL*8 DATO,R,RPELLET,P,DR,PI,QL,ALFA,TSUP
12      DIMENSION DATO(3,20)
13      COMMON /MATRIX/ DATO,RPELLET,NODOS,MAY,QL,ALFA,TSUP,Bb
14      PI=3.14159265359
15
16      DR=DATO(1,1)*RPELLET
17      P=DATO(3,1)*PI*DR**2
18      DO I=2,MAY
19          DR=(DATO(1,I)**2-DATO(1,I-1)**2)*RPELLET**2
20          P=P+DATO(3,I)*PI*DR
21      END DO
22      Potlineal=P
23      alfa=1.00
24
25      IF (QL .NE. 1.00) THEN
26          alfa= QL/Potlineal
27          WRITE(*,*) 'Potencia lineal modificada a ',QL,' W/cm'
28          WRITE(*,*) 'Factor ',alfa,' '
29      END IF
30      RETURN
31 C -----
32      END

```

#### La fonction POTLINEAL



# A3 : Diffusivité Thermique

## .1. Mesure de la diffusivité thermique

L'installation PROTEE implantée au SPUA permet de déterminer la diffusivité thermique d'un matériau à l'aide de la technique dite du "flash laser".

### .1.1. Préparation de l'Echantillon

Un échantillon de la phase C1 a d'abord été élaboré sous la forme d'un disque de 8 mm de diamètre et 1 mm de hauteur.

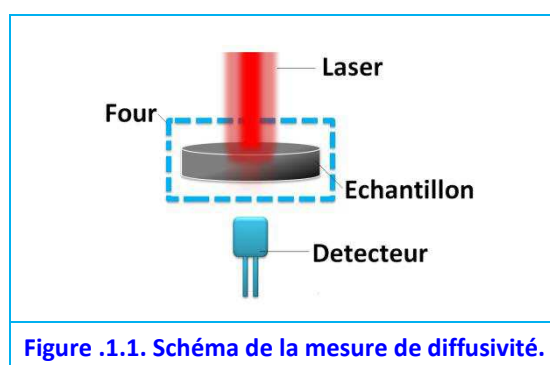
L'échantillon a été enrobé avec un fin dépôt de graphite pour s'affranchir d'un éventuel problème de transparence<sup>172</sup> de celui-ci. Le disque C1 a ensuite été placé sur un susceptible de molybdène et chauffé sous balayage d'Ar H<sub>2</sub> 5%.

### .1.2. Mesure de la diffusivité thermique

L'étude en température a été réalisée en montée, puis en descente de manière statique : l'échantillon est porté et stabilisé à la température d'essai. La température est mesurée à l'aide d'une pyrométrie optique.

Le chauffage de l'échantillon est réalisé par induction avec un four de haute fréquence. Ensuite une impulsion laser rapide (durée : 1 ms, longueur d'onde : 1  $\mu$ m) dépose une quantité d'énergie de 40 joules sur la surface supérieure de l'échantillon tel que représenté en Figure .1.1. La chaleur déposée diffuse à travers le matériau avec un retard et une amplitude qui dépendent de la diffusivité et de l'épaisseur de l'échantillon.

Un détecteur optique infrarouge, situé en face arrière de l'échantillon, mesure la réponse thermique. Les résultats sont présentés sous forme de thermogrammes qui sont ensuite



<sup>172</sup> Ceci est fait pour assurer que la chaleur est déposée sur le disque et qu'elle ne puisse pas traverser l'échantillon par des fissures.



traités pour déterminer la diffusivité thermique à la température de l'analyse avec une incertitude absolue de  $\pm 5\%$ .

### .1.3. Méthode de Giovanni

Plusieurs méthodes peuvent être employées, parmi lesquelles, la méthode de Clark et Taylor [Clark, 1975]<sup>173</sup>, la méthode des temps partiels [Degiovanni, 1975]<sup>174</sup> [Degiovanni, 1977]<sup>175</sup>, la méthode logarithmique [Thermitus, 1997]<sup>176</sup> et la méthode des moments [Degiovanni, 1986]<sup>177</sup>. Cette dernière a été retenue pour le traitement des données puisqu'elle permet de prendre en compte les fuites de chaleur par les côtés de l'échantillon.

Cette méthode de traitement du thermogramme permet d'éviter les erreurs dues aux fuites thermiques radiales du disque C1, [Degiovanni, 1986]. La diffusivité thermique en unités de  $[m^2 s^{-1}]$  est donnée par la formule,

$$\alpha = \frac{e^2}{t_{5/6}} (5.6372 A^2 - 2.5434 A + 0.4293) \quad \text{Équation .1.1}$$

$$\text{avec, } A = \frac{1}{t_{5/6}} \int_{t_{1/3}}^{t_{5/6}} \frac{\theta}{\theta_{\max}} dt \quad \text{Équation .1.2}$$

où,

- E épaisseur de l'échantillon [m],
- $t_{1/3}$ ,  $t_{5/6}$  temps définis sur le schéma de la Figure .1.2, [s],
- $\theta$  élévation de la température [K],
- $\theta_{\max}$  élévation maximale de la température [K].

Ces valeurs sont toutes déterminées à partir du thermogramme, Figure .1.2.

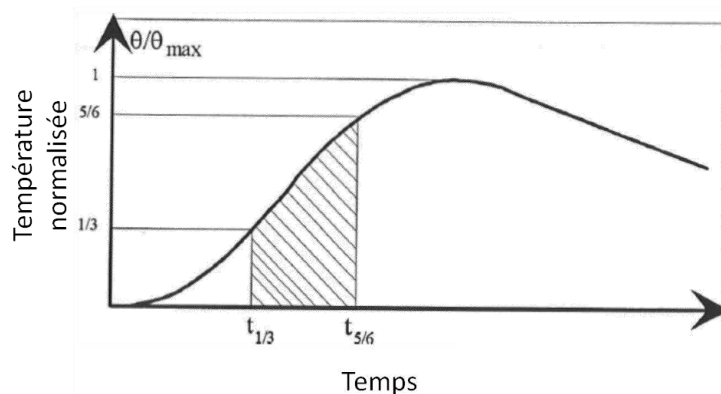


Figure .1.2. Méthode de [Degiovanni, 1986] pour le traitement des thermogrammes.

<sup>173</sup> Clark, L., & Taylor, R. (1975). Radiation Loss in Flash Method for Thermal-Diffusivity. *Journal of Applied Physics*, 46(2), 714 -719.

<sup>174</sup> Degiovanni, A. (1975). Contribution à l'étude de la diffusivité thermique (n°75-19). Université Claude- Bernard Lyon I.

<sup>175</sup> Degiovanni, A. (1977). Diffusivity and Flash Method. *Revue Generale De Thermique*, 16(185), 420 -442.

<sup>176</sup> Thermitus, M. A., & Laurent, M. (1997). New logarithmic technique in the flash method. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 40(17), 4183 -4190.

<sup>177</sup> Degiovanni, A., & Laurent, M. (1986). New Thermal-Diffusivity Identification Applied to Flash Method. *Revue De Physique Appliquee*, 21(3), 229 -237.

## A4 : Valorisations

### **Fission Products Profiles Measurements and Calculus in Gadolinium Doped Nuclear Fuel.**

Pieck, D., Delorme, R., & Politello, J. (2013).

Transactions of the American Nuclear Society - 2013 Annual Meeting, Atlanta, Georgia, US, Advanced Modeling and Simulation in Reactor Physics—I, 108(1), 789-791.

### **Reduction of $Gd_6UO_{12}$ for the Synthesis of $Gd_6UO_{11}$ .**

Pieck, D., Desgranges, L., Matheron, P., & Pontillon, Y. (2012).

Proceedings of MRS - 2012 Fall Meeting, MRS Online Proceedings Library, 1514 (hh11-25).



## Fission Products Profiles Measurements and Calculus in Gadolinium Doped Nuclear Fuel

Darío Pieck<sup>1</sup>, Rémy Delorme<sup>2</sup>, Julien Politello<sup>\*3</sup>

<sup>1</sup> CEA, DEN, DEC, SESC – Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles

<sup>2</sup> CEA, DEN, DEC, SA3C – Laboratoire d'Etudes de la Microstructure des Combustibles Irradiés

<sup>3</sup> CEA, DEN, DER, SPRC – Laboratoire d'Etudes et de Développement de Cœurs

\* Email address: dario.pieck@cea.fr, telephone: +33442256193, fax: +33442253285, postal address: CEA, DEN, DEC, Département d'Etudes des Combustibles, SESC/LLCC, bât. 352, F-13108 Saint Paul lez Durance, France

### INTRODUCTION

Nowadays, gadolinium is one of the most used burnable absorbers in Light Water Reactors (LWR) because of the extraordinarily high thermal neutron capture cross-sections of <sup>155</sup>Gd and <sup>157</sup>Gd.

Recently an 8% wt Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (U,Gd)O<sub>2</sub> fuel rod with a rod average burn-up of 38 GWd/t<sub>U</sub> from a French Pressurized Water Reactor (PWR) has been characterized using a shielded Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) and by Electron Probe Micro-Analysis (EPMA) measurements at CEA Cadarache (France) [1]. Consequently, experimental elements and isotopes inventory in a gadolinium-doped pellet have been obtained as well as its radial distribution. In this work we present the radial distribution of some fission products in this spent fuel and we calculate it using APOLLO 2.8 neutron transport code for verification purposes [2].

### Use of Burnable Absorbers in PWR Fuels

Reactivity in pressurized water reactors is managed mainly by manipulating control rods and adjusting boron concentration in the primary cooling water system. Nevertheless, control rods use is limited because of the important perturbation on power spatial distribution. The use of boron presents some drawbacks and limitations, specifically tritium production, corrosion and safety limitations on concentration.

An additional way to control the core reactivity consists in using burnable absorbers, i.e., elements with very high neutron-capture cross section into UO<sub>2</sub> ceramics [3]. In this sense, gadolinium is the most commonly used burnable poison because of its high neutron capture cross section.

### The Use of Gadolinium

Since many years, UO<sub>2</sub> and Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders have been used as primary materials for gadolinium-doped pellets fabrication to be used in some fuel rods. In such a pellet, during sintering, gadolinium forms a solid solution of (U,Gd)O<sub>2</sub> with properties vaguely different from those of conventional UO<sub>2</sub> pellets. Although, one of the most affected properties is thermal conductivity [4]. As a result, a lower enrichment in <sup>235</sup>U is required in poisoned fuel rods to lower the power generation rate and compensate the higher gadolinium-doped pellet centerline temperature [5].

Further, the most important difference between a standard UO<sub>2</sub> pellet and a gadolinium-doped one is its neutronic behavior, especially self shielding effects [6]. During irradiation campaign, thermalized neutrons coming from moderator are absorbed at Gd-doped pellet's periphery due to the very high

thermal neutron capture cross-section of <sup>155</sup>Gd and <sup>157</sup>Gd of 61 000 barns and 254 000 barns respectively [7]. Consequently, at the pellet's center there are virtually no thermal neutrons [8]. Hence Gd depletion time is extended, Fig.1. This effect is called self shielding and is difficult to calculate and to observe experimentally.

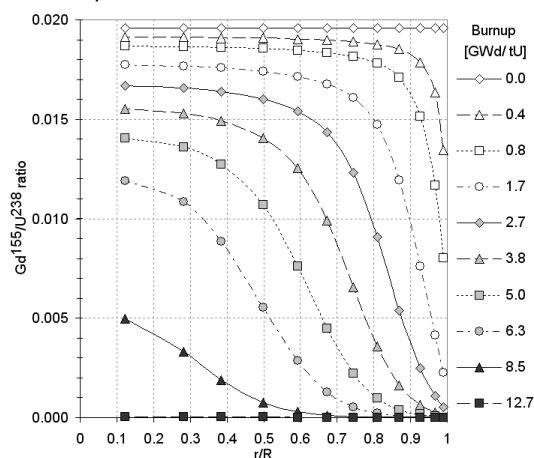


Fig.1. <sup>155</sup>Gd/<sup>238</sup>U ratio evolution showing time extended depletion of Gd

### EXPERIMENTS

The sample considered in this study has been taken from the high power region of a fuel rod irradiated 3 cycles in a commercial PWR. The local burn-up at the sampling position was 43.7 GWd/t<sub>U</sub>. The selected sample was embedded in a low melting point metallic alloy to ensure good electrical conductivity and polished on one side perpendicular to the rod axis. Detailed characterization of this sample is reported in [1].

EPMA examinations were conducted using a shielded SX-100R model (CAMECA) at LECA-STAR hot laboratory facility (Cadarache Center). Quantitative analyses were performed with a 200 nA 20 kV incident beam.

SIMS measurements were performed with a shielded IMS 6f (CAMECA) at LECA-STAR. Oxygen primary ions <sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>+</sup> were used at +15kV.

### CALCULUS

#### The APOLLO 2.8 Code

The APOLLO 2.8 spectral transport code is widely used for R&D analysis as for industrial applications. A dedicated R&D

program has extended the physical validity range of the code through collaboration between CEA, EDF and AREVA. This validity range extension regards, among others topics, discharge burn-up and burnable absorber content [2].

## Modeling Considerations

Computations were done using a fine spatial mesh (12 rings in the interest pellet) and the CEA2005 multi-group library based on JEFF 3.1.1 [9]. Gadolinium-doped fuels present a particular complexity: the presence of large absorbing resonances. For this reason the SDEM281 energy mesh was used [10]. Neutronic sinks have to be precisely described and numerically well-treated to insure a good prediction of isotopic evolution.

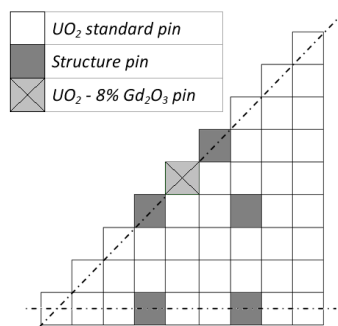


Fig.2. 1/8 part of the assembly model

Table I. Fuel modeling parameters

	UO <sub>2</sub> standard pin	UO <sub>2</sub> - 8% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pin
U <sup>235</sup> Enrichment	4.5 wt%	2.5 wt%
Theoretical Density (TD)	10.9 g cm <sup>-3</sup>	10.7 g cm <sup>-3</sup>
%TD	97.5%	95%

A 17x17 fuel assembly, Fig.2., with fuel rods put into an equi-spaced array were simulated including a Gd-doped rod in the assembly. Principal parameters are presented in table I.

Isotopic evolution was computed for many isotopes, including Nd, Ru and Mo, among others isotopes.

## RESULTS

Pellet radial isotopic concentration of the above mentioned elements shows a good agreement between experimental measurements and APOLLO 2.8 calculations. Next we introduce some examples of profiles verifications.

### Neodymium

Fig.3. presents Nd/U atomic ratio. It is well known that Nd is an immobile fission product and therefore is used as an indicator of local burn-up. It has to be noted that EPMA gives elemental contents of the analyzed sample and that APOLLO 2.8 gives isotopic concentrations for the modeled system. Hence, to make possible a comparison between both results it has to be considered that the Nd atomic concentration is equal to the

sum of many isotopes. In neodymium's case, the atomic concentration is equal to the sum of <sup>142</sup>Nd, <sup>143</sup>Nd, <sup>144</sup>Nd, <sup>145</sup>Nd, <sup>146</sup>Nd, <sup>148</sup>Nd and <sup>150</sup>Nd calculated isotopes. In the case of the uranium, <sup>234</sup>U, <sup>235</sup>U, <sup>236</sup>U and <sup>238</sup>U isotopes are considered.

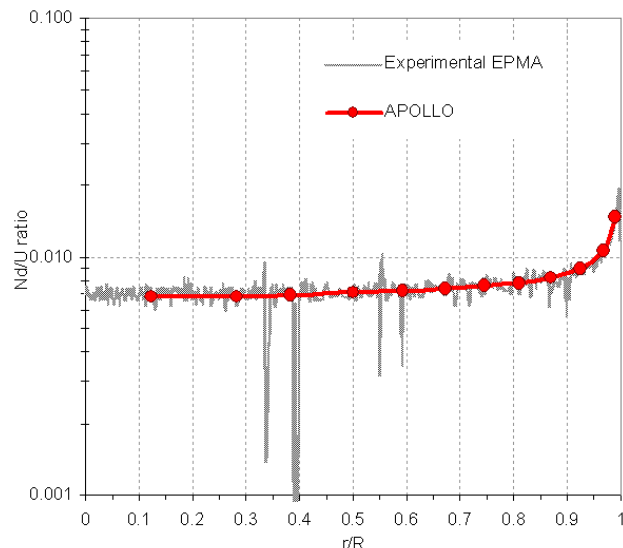


Fig.3. Nd profile obtained with EPMA and APOLLO 2.8.

### Molybdenum

Fig.4. presents Mo/U atomic ratio. In this figure, elemental Mo concentration is equal to the sum of <sup>95</sup>Mo, <sup>96</sup>Mo, <sup>97</sup>Mo, <sup>98</sup>Mo and <sup>100</sup>Mo isotopes.

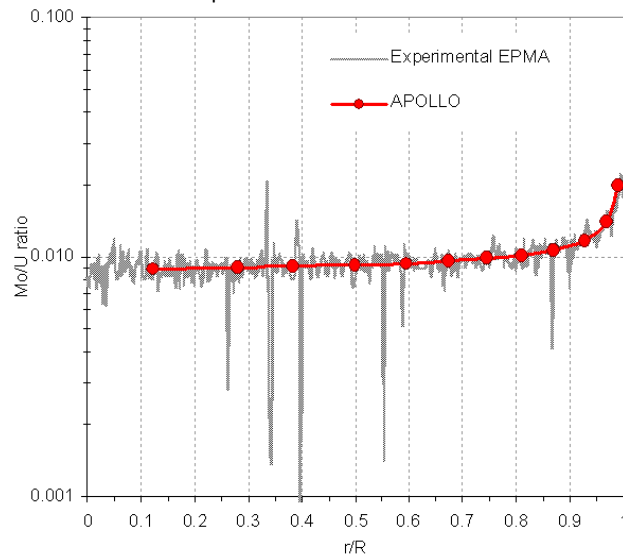


Fig.4. Mo profile obtained with EPMA and APOLLO 2.8.

### Ruthenium

<sup>100</sup>Ru, <sup>101</sup>Ru, <sup>102</sup>Ru, and <sup>104</sup>Ru isotopes were considered to obtain Fig.5.

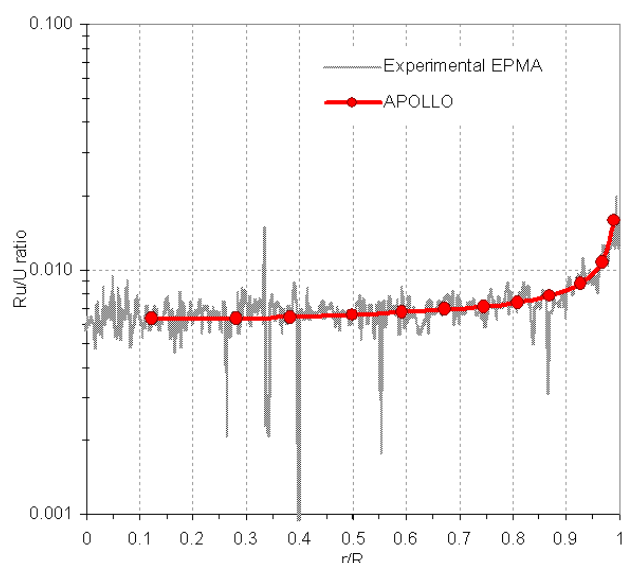


Fig.5. Ru profile obtained with EPMA and APOLLO 2.8.

## DISCUSSION

The elemental ratio curves from figures 3 to 5 evidence two different types of behavior depending on  $r/R$  ratio:

- between  $r/R = 0.0$  and  $0.8$ , a relative flat distribution with a low increase from the center to the rim resulting from low capture cross sections with principally fast neutrons and the self shielding effect of Gd and,
- a sharp increase at the pellet's edge, due to thermal neutrons coming from moderator, this effect is highlighted due to uranium's concentration decrease at the pellet's edge because of thermal fissions.

Good agreement between the experimental and the calculated curves is observed. These results evidence that hypotheses used in our calculations are meaningful and fit well with the actual neutronic behavior of this complex fuel. However, exact burn-up has to be reviewed using power rate records from the fuel.

## ACKNOWLEDGMENTS

Authors would like to thank Mr. L. Fayette and Mr. X. Pujol for sample preparation, Mr. J. Lamontagne and Mr. T. Blay for EPMA analysis, Mr. P. Bienvenu and Ms I. Roure for SIMS analysis and finally Mr. J. Noirot, Mr. Ch. Valot, and Dr. L. Desgranges for useful discussions. Also authors are very grateful to CEA, AREVA NP and EDF for financial support.

## REFERENCES

1. R. DELORME, ET AL, "Study of Fission Gas Behaviour and Fuel Restructuration in Irradiated (U,Gd)O<sub>2</sub> Fuel", *Proceeding of TopFuel 2012*, Manchester, UK, September 2-6, 2012; European Nuclear Society (2012).
2. R. SANCHEZ, I. ZMIJAREVIC, "APOLLO Year 2010", *Nucl. Eng. Tech.* 42 (2010).
3. J.J. DUDERSTADT, L.J. HAMILTON, *Nuclear Reactor Analysis*, Wiley (1976).
4. K. MINATO, ET AL, "Thermal Conductivities of Irradiated UO<sub>2</sub> and (U,Gd)O<sub>2</sub>", *J. Nuc. Mater.* 288,57-65 (2001)
5. M. SCHLIECK, ET AL, "Optimized Gadolinia Concepts for Advanced In-Core Fuel Management in PWRs", *Nucl. Eng. Des.* 205 191-198 (2001).
6. R.J.J. STAMM'LER, M.J. ABBATE, *Methods of Steady State Reactor Physics in Nuclear Design*, Academic Press (1983).
7. M.B. CHADWICK, ET AL, "ENDF/B-VII.1", *Nuclear Data Sheets*, 112 2887-2996 (2011).
8. K.W. HESKETH, "Science and Technology : Burnable Poisons in Nuclear Fuels", *Encyclopedia of Materials 1-8* (2009).
9. A. SANTAMARINA, ET AL, "The JEFF-3.1.1 Nuclear Data Library, JEFF Report 22, Validation Results from JEF-2.2 to JEFF-3.1.1", *OECD/NEA* (2009).
10. N. HFAIEDH, A. SANTAMARINA, "Determination of the Optimized SHEM Mesh for Neutron Transport Calculations", *Am. Nuc. Soc. Topical Meeting in Mathematics & Computations*, 24 (2005).





## Reduction of $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$ for the Synthesis of $\text{Gd}_6\text{UO}_{11}$

Dario Pieck<sup>1</sup>, Lionel Desgranges<sup>1\*</sup>, Yves Pontillon<sup>2</sup>, Pierre Matheron<sup>3</sup>

<sup>1</sup> CEA, DEN, DEC, SESC – Laboratoire des Lois de Comportement des Combustibles.

<sup>2</sup> CEA, DEN, DEC, SA3C – Laboratoire d'Etudes de la Microstructure des Combustibles Irradiés.

<sup>3</sup> CEA, DEN, DEC, SPUA – Laboratoire Combustible Uranium.

\* Email address: [lionel.desgranges@cea.fr](mailto:lionel.desgranges@cea.fr), telephone: +33442253159, fax: +33442253285, postal address: CEA, DEN, DEC, Département d'Etudes des Combustibles, SESC/LLCC, bât. 352, F-13108 Saint Paul lez Durance, France.

### ABSTRACT

In the present work, we focus on  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  phase and its stability under reducing conditions. This later point is interesting regarding reducing environment that could exist in some nuclear storage sites and that could possibly degrade  $\delta$ -compounds. A polycrystalline  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  sample was prepared by sintering cubic- $\text{Gd}_2\text{O}_3$  and  $\text{UO}_2$  mixed powders under an air atmosphere. The resulting pellets were then characterized and reduced by heat treatment under an Ar with  $\text{H}_2$  5% atmosphere. XRD analysis of the sample after reduction did not confirm the reduction into  $\text{Gd}_6\text{UO}_{11}$  but a decomposition of the  $\delta$ -compound. Preliminary characterizations of these decomposition products are presented.

### INTRODUCTION

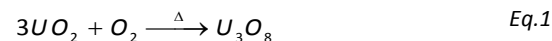
One possibility for safe nuclear waste storage consists in their immobilization in ceramics that can resist irradiation damage on large time scales. Compounds with structures similar to fluorite, like  $\delta$ -compounds, have been proposed for nuclear waste immobilization [1]. Amongst the many studies that have been made concerning radiation damage on such materials, the  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  phase which is made of urania and gadolinia mixed in a 3:1 molar ratio, was recently proved not to amorphise under irradiation, even though it undergoes an order-disorder phase transition [2,3]. This compound possesses highly ordered fluorite-related superstructures and is named  $\delta$ -phase (delta) [2], its structure is rhombohedral and belongs to  $R\bar{3}$  space group. Its theoretical density is around  $8.1 \text{ g cm}^{-3}$  and it presents a yellow pale colour.

Depending on the choice of a storage site, environment conditions in which immobilization matrixes are submitted can vary greatly. In some cases (deep geological storage), the environment can be very reducing compare to matrix fabrication conditions. In this work we are interested on  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  stability since a  $\text{Gd}_6\text{UO}_{11}$  phase was reported in the U-Gd-O system but not characterized [4]. In order to evaluate technical feasibility of the  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  for nuclear waste immobilization the study of the possible reduction of the compound is mandatory.

In this work, we prepared some  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  samples and submitted them to reducing heat treatments.

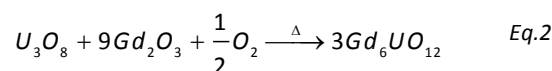
Many fabrication routes have been reported by various authors [3, 5, 6, 7]. Usually,  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  synthesis from mixed powders of urania and gadolinia takes place in two steps: oxidation and  $\delta$ -phase formation during a reactive sintering. The first oxidation step can be achieved at  $400^\circ\text{C}$  in air atmosphere following the

reaction (Eq.1),



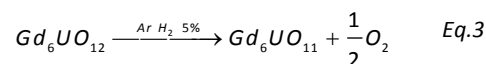
In this oxidation process, c- $\text{Gd}_2\text{O}_3$  is not affected because it cannot be further oxidized. Nevertheless, higher temperatures could reduce to a half the specific surface of the powders due to a cubic/monoclinic phase transition on  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

Furthermore,  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  appears when the following reaction takes place (Eq.2),



This transformation occurs at high temperature under an air atmosphere. Rising temperature helps product sintering.

In  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$ , the U cation has a valence of  $6^+$ . Nevertheless, it's expected that under a reducing atmosphere (e.g.  $\text{H}_2$  5%) and high temperatures, the  $\text{U}^{6+}$  cation will be reduced and  $\text{Gd}_6\text{UO}_{11}$  will be obtained, following (Eq.3),



### EXPERIMENTS

A first batch of  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  was produced following the technique described by [7]. First, cubic- $\text{Gd}_2\text{O}_3$  powders (99.99%,  $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ) were mixed by tungsten ball milling in ethanol with  $\text{UO}_2$  powders (99.11%,  $2.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ), in a 3:1 molar ratio. After been dried at  $60^\circ\text{C}$ , it was granulated and compacted into pellets at 440 MPa. Those pellets were then oxidized in air in a tube furnace at  $600^\circ\text{C}$  during 12 h. An olive green colored powder was obtained. XRD measures confirmed the oxidation of  $\text{UO}_2$  to  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  and the mere presence of c- $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Its specific area was  $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ . This later product was milled, compacted to  $4.94 \text{ g cm}^{-3}$  and finally sintered in a tungsten crucible in flowing air at  $1500^\circ\text{C}$  for 8 h. XRD characterisation was performed on a polished disk of  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  using laboratory apparatus with a wavelength of  $1.5405 \text{ \AA}$ .

A first reduction test under an atmosphere of Ar with 5%  $\text{H}_2$  was carried out at  $1200^\circ\text{C}$  for 8 h but no changes were observed on the sample. A second test was then performed. Heating rate was  $300^\circ\text{C/h}$ . The sample was heated up to  $1700^\circ\text{C}$  during 8h and the cooling down rate was  $900^\circ\text{C/h}$ . XRD was performed on a polished disk of reduced  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$  as described for  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$ .

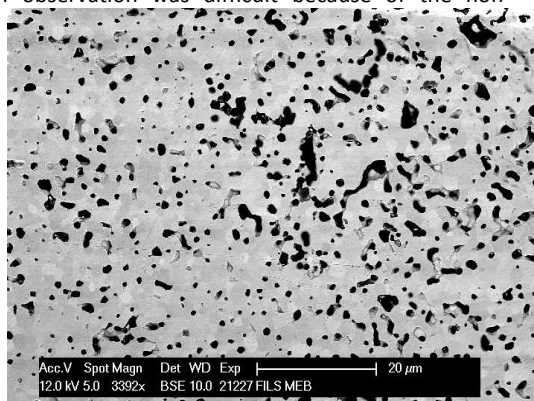
### RESULTS AND DISCUSSION

#### $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$ characterisation

Geometric density of  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  sintered pellets was

$6.35 \text{ g cm}^{-3}$ , i.e almost 80% of the theoretical density reported by [8]. Consistently, high porosity was observed by scanning electron microscopy (SEM), Fig. 1. In addition, the grain size is relatively small: about  $2 \mu\text{m}$ .

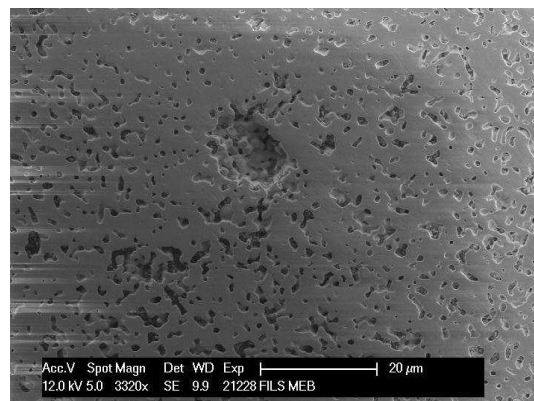
SEM observation was difficult because of the non



a) Back Scattering Electron image. Relatively small grains are evidenced.

conducting nature of  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$ . This property disallowed energy-dispersive X-ray spectroscopy.

X-ray diffraction. The XRD pattern is presented in Fig. 2. A Rietveld analysis was made based on the reported structure for  $\delta\text{-Y}_6\text{UO}_{12}$  [9].



b) Secondary Electron image. High porosity is observed.

Figure 1.  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$  SEM images.

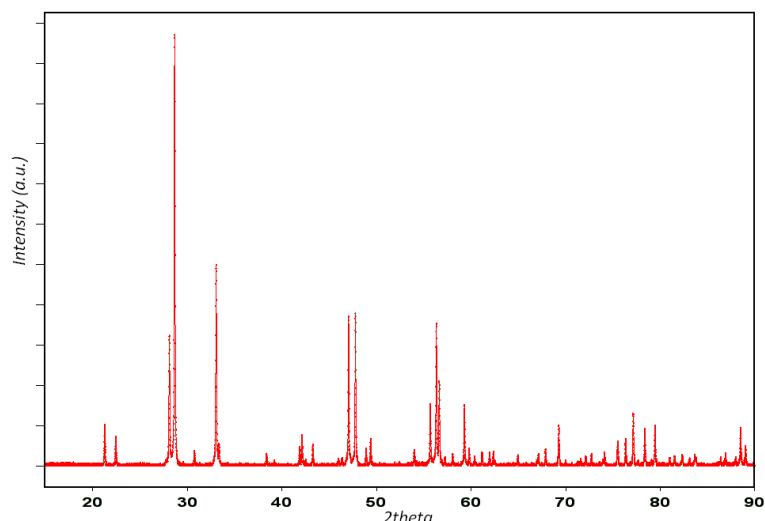


Figure 2. XRD on  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$  showing only one pure phase.  $\lambda_1=1.5405 \text{ \AA}$  and  $\lambda_2=1.5444 \text{ \AA}$ .

Lattice parameters of the specimen were found to be  $a = 10.105(6) \text{ \AA}$  and  $c = 9.557(8) \text{ \AA}$ . These values are slightly higher than those reported in literature, e.g. [10] reported  $a = 10.076 \text{ \AA}$  and  $c = 9.529 \text{ \AA}$ , Table 1.

This difference could be explained considering that delta phase was obtained by a different fabrication route that described in literature. This discrepancy might suggest that the  $\delta$ -phase could exist in a larger stoichiometric domain than the pure  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$ . This

hypothesis could explain lattice parameters differences, but can not be confirmed yet. Theoretical density was found to be  $8.095 \text{ g cm}^{-3}$ .

These results confirmed that our sample is pure  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  with characteristic similar to the one reported in literature because it has the same cell parameter and because its crystalline structure is closely related to the previously determined  $\delta\text{-Y}_6\text{UO}_{12}$  one.

Table 1. Lattice parameters reported for  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$

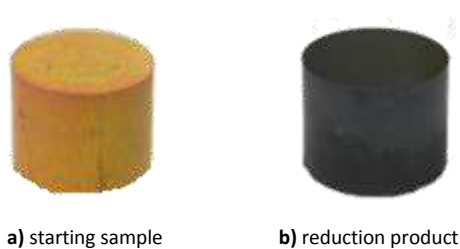
A	c	Method	reference
$a = 10.105(6) \text{ \AA}$	$c = 9.557(8) \text{ \AA}$	Ethanol milling and air sintering	this work
$a = 10.088 \text{ \AA}$	$c = 9.542 \text{ \AA}$	Urea combustion	[8]
$a = 10.076 \text{ \AA}$	$c = 9.529 \text{ \AA}$	-	[10]
$a = 10.077 \text{ \AA}$	$c = 9.526 \text{ \AA}$	Citrate-nitrate combustion	[11]

#### $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$ reduction

No significant evolution of the sample is observed under reducing atmosphere at  $1200^\circ\text{C}$  temperature, which implies that some minimum activation energy is

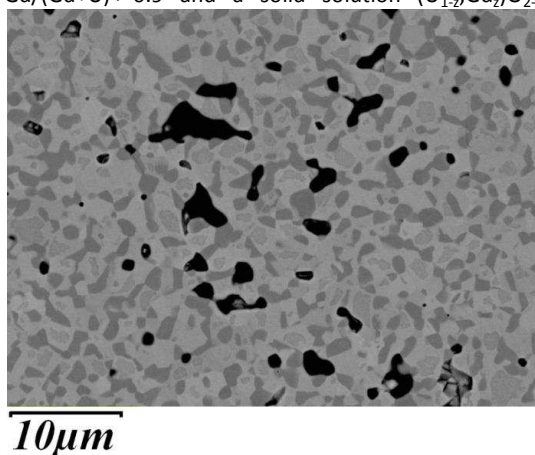
needed for reducing processes. During the second reducing test at  $1700^\circ\text{C}$ , the initially yellow pale pellet turned black, as it is illustrated in Figure 3. Furthermore the density of the resulting pellet was  $7.56 \text{ g cm}^{-3}$ , i.e. densification was of 19 % if compared to the

starting  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  pellet ( $6.35 \text{ g cm}^{-3}$ ). This densification could be attributed to porosity reduction and to phase transformation.



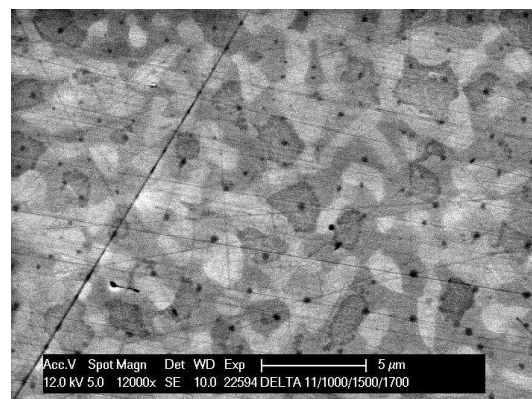
**Figure 3.**  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  before and after reduction test at  $1700^\circ\text{C}$  under  $\text{Ar H}_2$  5% atmosphere.

Indeed, SEM shows that an important porosity reduction occurred and that there was a change of the microstructure, Fig. 4. High grey contrast in grains colour can be distinguished with Back Scattered Electrons imaging, Fig. 5a. Using Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) it was found that  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$ , with a  $\text{Gd}/(\text{Gd}+\text{U})$  ratio of 0.875, had decomposed forming grains of  $(\text{Gd}_z\text{U}_{1-z})_2\text{O}_{3+x}$  with an atomic ratio of  $\text{Gd}/(\text{Gd}+\text{U}) > 0.9$  and a solid solution  $(\text{U}_{1-z}\text{Gd}_z)\text{O}_{2-x}$

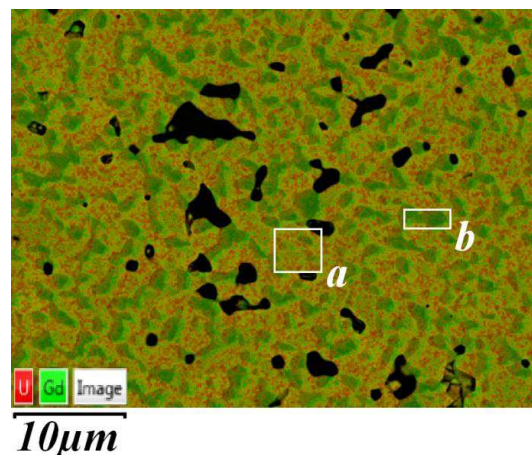


**a)** Back Scattering Electron image. High grey contrast in grains colour can be observed.

phase with  $\text{Gd}/(\text{Gd}+\text{U})$  ratio value lower than 0.775.



**Figure 4.** SEM SE image. Reduced  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$  at  $1700^\circ\text{C}$  under  $\text{Ar H}_2$  5%. Pellets microstructure is different from the one showed in Fig. 1, an important porosity reduction is clearly observed.

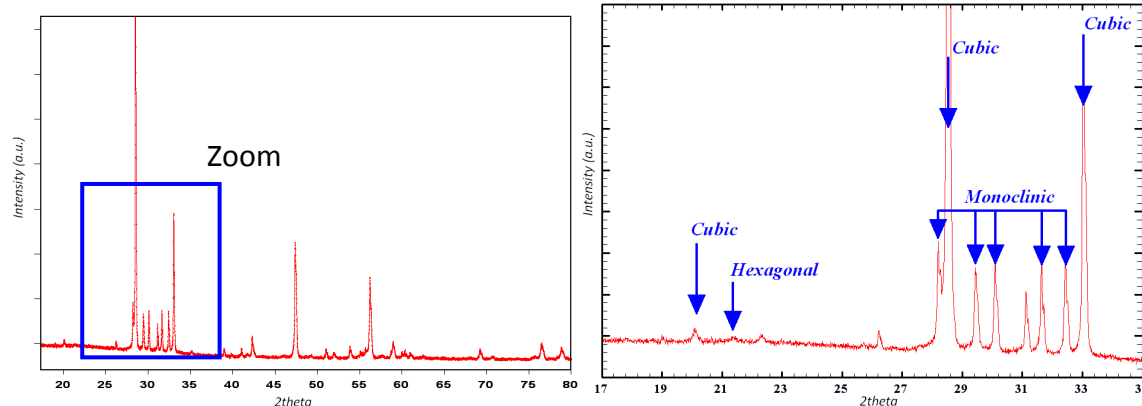


**b)** X-ray cartography showing two different chemical compositions. Zone "a" presents a lower Gd content than zone "b".

**Figure 5.** Reduced  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$  SEM images.

XRD pattern of the reduced sample at  $1700^\circ\text{C}$  is presented in Fig. 6. The low resolution of X-ray diffraction did not enable a precise Rietvelt analysis. Nevertheless, diffraction pattern evidenced three different crystalline phases: some remaining hexagonal  $\delta\text{-Gd}_6\text{UO}_{12}$  and two newly formed phases. One phase

was identified as closely related to  $\text{m-Gd}_2\text{O}_3$  [12]. The other one was cubic and could correspond to  $\text{Gd}_6\text{UO}_{11}$  although its measured  $\text{Gd}/(\text{Gd}+\text{U})$  ratio is lower than the expected one. Further analyses with better diffraction data are necessary to get a more detailed picture of this phase.



**Figure 6.** XRD on reduced  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$ ,  $\lambda_1=1.5405 \text{ \AA}$  and  $\lambda_2=1.5444 \text{ \AA}$ . On the right side figure it can be seen the presence of three phases: some remaining  $\text{Gd}_6\text{UO}_{12}$  (hexagonal) and other two phases: a cubic one and a monoclinic.

## CONCLUSIONS

$\delta$ -Gd<sub>5</sub>UO<sub>12</sub> has been produced and characterized before and after reduction.

It was found that  $\delta$ -Gd<sub>5</sub>UO<sub>12</sub> decompose under a reducing atmosphere of H<sub>2</sub> 5% at temperatures higher than 1200°C. In the framework of actinide immobilisation in a nuclear storage site, such a decomposition could induce actinide atom mobility inside the immobilisation matrix and could also lead to some actinide release if actinide atoms are insoluble in new phases resulting from  $\delta$ -Gd<sub>5</sub>UO<sub>12</sub> decomposition. However such a scenario shows high activation energy as evidenced by the high temperature required to observe  $\delta$ -Gd<sub>5</sub>UO<sub>12</sub> decomposition. More work is still needed to assess the occurrence of such decomposition mechanism at low temperature and over large time scales which are relevant to nuclear waste storage conditions. Next step will be a lixiviation study of this sample in order to evaluate its safety in an accidental scenario of water flooding on a waste storage site.

## ACKNOWLEDGMENTS

Authors would like to thank Hervé Palancher, Jean Pierre Alessandri, Laetitia Silvestre, Hélène Rouquette, Claude Verdier, José Sanchez, Catherine Tanguy and Eric Bertrand from CEA Cadarache for their help in experimental work.

## REFERENCES

- [1] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T.D. de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, H. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 1434-1484.
- [2] M. Tang, K.S. Holliday, C. Jiang, J.A. Valdez, B.P. Uberuaga, P.O. Dickerson, R.M. Dickerson, Y. Wang, K.R. Czerwinski, K.E. Sickafus, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 844-848.
- [3] M. Tang, K.S. Holliday, J.A. Valdez, B.P. Uberuaga, P.O. Dickerson, R.M. Dickerson, Y. Wang, K.R. Czerwinski, K.E. Sickafus, *Journal of Nuclear Materials* 407 (2010) 44-47.
- [4] K.W. Song, K. Sik Kim, J. Ho Yang, K. Won Kang, Y. Ho Jung, *Journal of Nuclear Materials* 288 (2001) 92-99.
- [5] H. Jena, R. Asuvathraman, K.V. Govindan Kutty, *Journal of Nuclear Materials* 280 (2000) 312-317.
- [6] Y. Hinatsu, N. Masaki, T. Fujino, *Journal of Solid State Chemistry* 73 (1988) 567-571.
- [7] M. Tang, K.S. Holliday, J.A. Valdez, *Journal of Nuclear Materials* (2009) 497-499.
- [8] H. Jena, R. Asuvathraman, M.V. Krishnaiah, K.V.G. Kutty, *Powder Diffr.* 16 (2001) 220.
- [9] S.F. Bartram, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 749-754.
- [10] E.A. Aitken, S.F. Bartram, E.F. Juenke, *Inorganic Chemistry* 3 (1964) 949-954.
- [11] M. Sahu, K. Krishnan, M.K. Saxena, K.L. Ramakumar, *Journal of Alloys and Compounds* 482 (2009) 141-146.
- [12] F.X. Zhang, M. Lang, J.W. Wang, U. Becker, R.C. Ewing, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 064114.

